

UNIVERSITY OF ILLINOIS
AT CHICAGO

801 S. MORGAN
CHICAGO, IL 60607

QD

1

A716

ser. 9

v. 15

PER

REVUE GÉNÉRALE

DES ANNALES DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE

ANNALES

DE CHIMIE

ANNALES

DE CHIMIE

TOME XV

BASSON ET C^o, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

105, RUE DE LA HARPE, 105, PARIS, 5^e

Deposité légal de la propriété littéraire et artistique

AMERICAN SCIENCE CORPORATION

101 N. 3rd ST. N.Y.

NEW YORK, N.Y.

Admission à la vente publique de la bibliothèque

de la ville de New York

le 10 Mars 1904

NEUVIÈME SÉRIE
des ANNALES DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE

ANNALES DE CHIMIE

PAR MM.

A. HALLER, CH. MOUREU

TOME XV

MASSON ET C^{ie}, EDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, PARIS, VI^e

Reprinted with the permission of the original publishers

JOHNSON REPRINT CORPORATION

111 Fifth Avenue
New York 3, New York

Johnson Reprint Company Limited
Berkeley Square House
London, W. 1.

REVUE DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE
ANNALES

ANNALES DE CHIMIE

First reprinting, 1963, Johnson Reprint Corporation

A. HALLER, CH. MOHR

TOME XV

MASSON ET C^o EDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADEMIE DE MEDICINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, PARIS VI

JOHNSON REPRINT CORPORATION

111 Fifth Avenue

New York 3, New York

Johnson Reprint Corporation Limited

Banking House, Queen

London W. 1

TABLE DES MATIERES

Sur le sulfure d'éthyle β - β' -bi-iodé et son application à la détection et au dosage de l'ypérite, par MM. V. GRIGNARD, G. RIVAT et G. SCATCHARD	5
Sur la préparation et quelques constantes physiques du chlorure de cyanogène, par MM. CH. MAUGUIN et L.-J. SIMON.	18
Le gaz d'eau, par M. LÉO VIGNON	42
Synthèses d'acides monobasiques ou bibasiques par l'action de l'acide malonique sur les benzhydrols substitués. — Remplacement de l'oxhydryle par les radicaux éthyloïque — $\text{CH}^2\text{CO}^2\text{H}$ ou propyldioïque — $\text{CH} \begin{matrix} \diagup \text{CO}^1\text{H} \\ \diagdown \text{CO}^2\text{H} \end{matrix}$ par M. L. BAILLON	61
Sur l'hydrogénation des quinhydrones, par M. EINAR BILLMANN	190
Recherches sur l'acroléine, par MM. CHARLES MOUREU, CH. DUFRAISSE, AD. LEPAPE, P. ROBIN, J. POUGET, A. BOUTARIC et ET. BOISMENU	158
Loi des trois températures, par M. MAURICE PRUD'HOMME	212
Acide acrylique et éthers acryliques, acides et éthers halogéno-propioniques, par MM. CHARLES MOUREU, MARCEL MURAT et LOUIS TAMPPIER.	221
Étude sur la distillation des acides nitriques et des mélanges sulfonitriques, par M. PAUL PASCAL.	253
Recherches sur la dicyclohexylamine et sur la cyclohexylaniline, par M. G. FOUQUE.	291
Recherches sur les termes élevés de la série grasse saturée, par M. ALBERT GASCARD.	332

Le Gérant : F. AMIRAULT.

ANNALES DE CHIMIE

SUR LE SULFURE D'ÉTHYLE β - β' -BI-IODÉ ET SON APPLICATION A LA DÉTECTION ET AU DOSAGE DE L'YPÉRITE

Note de MM. V. GRIGNARD, G. RIVAT et G. SCATCHARD

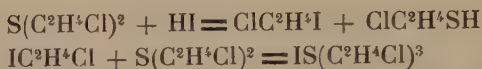
(6-7-20)

Lorsque le sulfure d'éthyle dichloré ou « ypérite » est seul dans l'atmosphère, l'odeur particulière qui lui a valu le nom de « gaz moutarde » permet de le déceler à l'état de traces et le nez est au moins égal, sinon supérieur à tous les détecteurs chimiques préconisés. Mais dans la zone de combat, l'odeur alliée spéciale que l'ypérite doit en partie au sulfure d'éthylène qui l'accompagne, se confond parmi toutes celles qu'apportent les explosifs et les autres gaz asphyxiants. Sous ces diverses influences, d'ailleurs, le sens olfactif ne tarde pas à s'émousser et à ne plus être d'aucun secours. La grande novicité de l'ypérite et son action retardée exigeaient donc que l'on pût la reconnaître rapidement et à très petite dose, soit dans l'atmosphère, soit sur le sol ou sur les parois des abris.

Nos recherches sur ce sujet furent exécutées pendant le printemps de 1918 ; elles ont abouti à un procédé de détection qui est, croyons-nous, le seul spécifique et pratique que l'on possède actuellement. A cause de son intérêt, précisément, nous nous étions abstenus d'en parler, mais cette réserve est parfaitement inutile maintenant, d'autant plus

que divers chimistes alliés, anciens mobilisés, sans doute, y ont fait allusion dans plusieurs publications scientifiques.

Nous avons étudié d'abord l'action de l'acide iodhydrique sur l'ypérite dans l'espoir de réaliser le processus suivant :



Nous eussions obtenu ainsi le chloréthylmercaptan qui se serait sans doute suffisamment caractérisé par son odeur, et, à côté, l'iodure de trichloréthylsulfonium, vraisemblablement cristallisé, facile à apercevoir et à caractériser.

Les résultats ont été complètement différents, mais tout aussi intéressants.

Si l'on dissout 1 g. de sulfure de chloréthyle dans 10 g. d'acide acétique cristallisable, qu'on ajoute 6 à 8 cm³ d'acide iodhydrique concentré (67 o/o) et que l'on chauffe à 50°-70°, la liqueur se trouble presque immédiatement ; il se dépose une huile légèrement jaunâtre qui se solidifie complètement par refroidissement, tandis que le trouble se résout lui-même en une masse de petits cristaux qui, après essorage et séchage, fondent déjà à 55°. Le dépôt est constitué par le même corps et, après quelques cristallisations dans l'alcool, on obtient le produit pur sous forme de petits prismes incolores fusibles à 62°, solubles dans l'alcool et l'acide acétique, très solubles dans l'éther, insolubles dans l'eau et stables à la lumière quand ils sont bien purs. L'analyse de ce corps ⁽¹⁾ a montré qu'il ne contenait pas de chlore et a donné :

	I = 74,6	S = 9,8
Calculé pour $\text{S}(\text{C}^2\text{H}^4\text{I})^2$. . .	74,3	9,4

Nous sommes donc en présence du sulfure d'iodéthyle et

(1) Le dosage d'iode a été fait par la méthode à la chaux ; le dosage de soufre, par la méthode de *Carius*, suivie d'une fusion, après neutralisation de la liqueur nitrique par la soude.

nous avons confirmé cette constitution en éthérifiant par l'acide iodhydrique un échantillon de thiodiglycol.

Pour expliquer cette réaction, on ne peut admettre l'hydrolyse par l'eau suivie d'une éthérification par l'acide iodhydrique. En effet, alors que la transformation de l'ypérite en dérivé diiodé s'effectue visiblement dans l'eau à la dose de 1/25000, l'éthérification du thiodiglycol dans les mêmes conditions n'est déjà plus manifeste à la concentration de 1/100. Il faut donc envisager une réaction de double décomposition directe :



Ce genre de réactions est déjà connu et a été signalé par Lieben ⁽¹⁾, mais les conditions dans lesquelles ce savant a pu les réaliser sont bien différentes de celles que nous avons observées. Ainsi pour transformer le chlorure d'éthyle en iodure, Lieben a dû le chauffer à 130° avec 3 à 4 fois son poids d'acide iodhydrique de densité 1,9; pour passer du chlorure de benzyle à l'iodure, il a fallu agiter pendant 3 semaines avec de l'acide iodhydrique de $d = 1,96$. Dans notre cas, avec une solution d'acide iodhydrique diluée à 7 o/o environ, nous avons pu réaliser en quelques minutes, à 60°-70°, une réaction totale. La mobilité du chlore dans l'ypérite est donc considérablement plus grande que dans les éthers chlorhydriques normaux; elle se manifeste également en présence de l'eau, comme l'ont montré MM. L.-J. Simon et Ch. Boulin ⁽²⁾ et dans beaucoup d'autres circonstances ⁽³⁾.

Nous avons été ainsi conduits à examiner si le déplacement du chlore dans l'ypérite ne pourrait pas être réalisé

⁽¹⁾ *Sitzungsber. der Wiener Akad.*, 1868, t. LVIII; *Ann. Ch. et Ph.*, 1868, t. XV, p. 447; *Jahresber. über die Fortsch. der Ch.*, 1869, p. 425.

⁽²⁾ *C. R.*, 1920, t. CLXX, p. 845.

⁽³⁾ O-B. HELFRICH et E.-E. REID, *J. Amer. ch. Soc.*, 1920, p. 1208.

par les iodures alcalins tout aussi bien que par l'acide iodhydrique. C'est en effet un procédé couramment employé pour passer d'un éther chlorhydrique au dérivé iodé correspondant, mais d'ordinaire, la réaction est relativement lente, elle exige l'emploi de solutions très concentrées d'iodure alcalin et un contact intime de plusieurs heures, au moins, par agitation ou ébullition, avec addition, fréquemment, d'un solvant convenable comme l'alcool. Par exemple, nous avons eu l'occasion, en 1915, d'étudier la transformation de la chloracétone en iodacétone; bien que l'halogène jouisse ici d'une grande mobilité, nous avons constaté qu'en agitant la chloracétone avec une solution aqueuse saturée d'iodure de sodium (en proportion équimoléculaire, il est vrai), il restait encore, au bout de 4 heures, 7 o/o d'iodure libre et, au bout de 6 à 7 heures, 5 o/o, à la température ordinaire. Dans le cas présent, en restant dans les limites de la solubilité de l'ypérite dans l'eau (0 g. 48 par litre, d'après M. L.-J. Simon), l'iodure de sodium, $\text{NaI} + 2\text{Aq}$, à la concentration de 6 o/o, réagit apparemment plus vite encore que l'acide iodhydrique à 7 o/o ⁽¹⁾.

Les réactions précédentes, parce que pratiquement complètes et très sensibles, nous ont permis d'instituer un procédé de dosage du thiodiglycol et de l'ypérite ainsi qu'un procédé de détection de ce dernier corps.

Dosage du Thiodiglycol. — Le procédé de dosage est le même pour les deux corps; il consiste, en principe, à les transformer en sulfure d'éthyle diiodé, sous l'influence d'une quantité déterminée d'acide iodhydrique puis à titrer l'excès de cet acide. Dans la pratique, cependant, l'opération n'est

(1) Cette différence peut tenir, il est vrai, à ce que, dans les solutions aqueuses diluées, l'ypérite s'hydrolyse plus vite en présence de HI qu'en présence de NaI. MM. BOULIN et SIMON ont noté (*loc. cit.*) l'influence retardatrice de NaCl sur l'hydrolyse, même en présence d'alcali.

pas aussi simple et exige, surtout dans le second cas, diverses corrections.

Le thiodiglycol peut se doser très convenablement en l'acétylant suivant la méthode de Verley ⁽¹⁾ par l'anhydride acétique, en présence de pyridine. La réaction est pratiquement quantitative et il suffit de titrer l'acide acétique avant et après. Mais pour que l'éthérification se fasse bien, tout au moins dans notre cas, il est indispensable d'employer une pyridine très sensiblement anhydre et par suite de n'opérer que sur du thiodiglycol contenant très peu d'eau. Par exemple, en opérant avec de la pyridine anhydre et du thiodiglycol contenant 11,6 o/o d'eau, nous n'avons plus trouvé, au dosage, que 76,8 o/o du glycol réellement existant.

Cette difficulté nous a fait préférer le procédé à l'acide iodhydrique, basé sur la réaction :



Mais l'opération se trouve un peu compliquée, du fait que l'acide iodhydrique employé contient toujours un peu d'iode libre et parce qu'une nouvelle quantité d'iode est libérée au cours de la réaction, soit par décomposition d'un peu d'ypérite iodée, soit plutôt par suite d'une réaction secondaire de l'acide iodhydrique (hydrogénation).

Sans entrer ici dans l'examen critique du procédé, voici comment nous opérons :

Dans une petite fiole conique de 40 à 50 cm³, on pèse 0,7 à 0,8 g. de thiodiglycol, on ajoute 5 cm³ d'acide iodhydrique à 54-55 o/o ⁽²⁾ et l'on chauffe, pendant 15 à 20 min. à 70-75°, On refroidit alors sous un courant d'eau, puis on filtre le précipité d'ypérite iodée sur un tampon de coton de verre et

⁽¹⁾ *D. ch. Ges.*, 1901, p. 3354.

⁽²⁾ Ce titre n'a rien d'absolu, nous l'avons choisi un peu au-dessous de l'acide bouillant à point fixe pour éviter toute perte d'acide iodhydrique et nous avons vérifié qu'il en était bien ainsi. Les 5 cm³ doivent être, bien entendu, mesurés exactement au moyen d'une pipette jaugée à deux traits.

on le lave rapidement jusqu'à ce que l'eau de lavage soit incolore et neutre. L'hydrolyse de l'ypérite iodée par dilution de la liqueur et lavage du précipité est négligeable.

Sur l'ensemble du filtrat, on titre d'abord l'iode libre par l'hyposulfite N/10, en présence d'empois d'amidon, puis l'acidité iodhydrique par la soude N, en présence de phénolphthaléine. Soit A le volume en cm³ de la soude N, et B le volume d'hyposulfite N/10, employés.

Une opération semblable, à blanc (sans thiodiglycol), dans les mêmes conditions de chauffage et de dilution, permet de déterminer les valeurs initiales, A₀ et B₀. Il est évident que pour des dosages en série, A₀ et B₀ n'auront besoin d'être déterminés qu'à de rares intervalles.

En admettant que l'iode libéré est dû tout entier à un phénomène d'hydrogénation, on arrive aisément à la formule suivante qui donne le poids de thiodiglycol contenu dans la prise d'essai :

$$\text{Thiodiglycol} = 61 \left[A_0 - A - \frac{B - B_0}{20} \right] \text{ mgr.}$$

L'erreur est, au maximum, de 5 o/o par défaut.

Dosage de l'ypérite. — Lorsqu'il s'agit de doser le sulfure d'éthyle dichloré contenu dans une ypérite industrielle, la distillation dans le vide sera suffisante pour une ypérite au thiodiglycol, mais il n'en est plus de même pour les ypérites aux chlorures de soufre. Celles-ci, en effet, contiennent généralement du fer (provenant des appareils de fabrication ou des récipients de conservation) qui n'agit guère à froid, mais catalyse une notable décomposition ⁽¹⁾ lorsqu'on chauffe.

(1) Le plus important de ces phénomènes de décomposition paraît être le dédoublement du sulfure de chloréthyle en sulfure d'éthylène cristallisé, fus. à 112° et chlorure d'éthylène, mais la réaction est plus compliquée car il se dégage en même temps HCl et même CH³Cl. De plus si l'on prolonge le chauffage de l'ypérite on constate que le sulfure d'éthylène disparaît à son tour en donnant un corps que nous n'avons pas identifié, mais qui paraît être le dithioglycol, HS—CH²—CH²—SH.

En outre, le distillat, recueilli entre des limites assez étroites, ne contient pas toute l'ypérite, mais contient d'autres corps à point d'ébullition voisin, ou facilement entraînaibles, comme les sulfures d'éthylènes, certains dérivés surchlorés ou sulfurés de l'ypérite, etc.

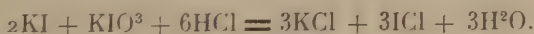
On peut atteindre à plus de précision par la réaction que nous avons indiquée plus haut :



Un premier mode d'application consiste à recueillir le précipité d'ypérite iodée, par essorage et léger lavage, et à le peser après dessiccation dans le vide. Ce procédé donne de bons résultats avec l'ypérite au thiodiglycol, rectifiée pour la débarrasser d'une faible quantité du produit primitif qui l'accompagne généralement. Mais avec l'ypérite au chlorure de soufre, les cristaux d'ypérite iodée sont accompagnés d'un peu de goudron difficile à éliminer complètement. En outre, la dessiccation dans le vide entraîne une perte de temps notable.

Nous avons donc cherché à réaliser un dosage volumétrique de l'acide iodhydrique encore libre après la réaction.

Tout d'abord nous avons pensé pouvoir utiliser le procédé de Lancelot et Andrews ⁽¹⁾ qui permet de doser directement l'acide iodhydrique en présence d'acide chlorhydrique, sans aucune séparation. Il est basé sur la réaction de l'iodate de potassium sur l'acide iodhydrique en présence d'un excès d'acide chlorhydrique :



Nous avons pu mettre, en effet, ce procédé au point dans le cas des ypérites au thiodiglycol, mais nous avons reconnu qu'il était inapplicable aux autres ypérites parce que, dans celles-ci, l'action oxydante de l'iodate se porte également sur

(1) *Zeits. anal. Ch.*, 1903, p. 76.

le soufre libre, sur le sulfure d'éthylène et sur les dérivés surchlorés ou leurs produits d'hydrolyse.

Il a donc fallu revenir à la méthode classique de déplacement de l'iode et titrage au moyen de l'hyposulfite ; elle est moins élégante, sans doute, que la précédente, mais elle nous a donné des résultats satisfaisants dans tous les cas.

Disons tout de suite qu'il est bien préférable de déplacer l'iode par l'acide nitreux plutôt que par le perchlorure de fer. La précipitation de l'iode est beaucoup plus rapide ; on peut l'enlever totalement par 4 ou 5 extractions, tandis qu'il en faut 30 au minimum en présence du chlorure ferrique. Notre procédé est une variante de celui préconisé par Frésenius : au lieu de la solution sulfurique de sulfate acide de nitrosyle (nitrose¹), nous ajoutons simplement une solution aqueuse de nitrite alcalin, en milieu acide.

Nous ne voulons pas entrer ici dans le détail des recherches qui ont été nécessaires pour déterminer l'influence des différents constituants de l'ypérite, ainsi que les facteurs de correction correspondant au rendement de la réaction et à la légère décomposition de l'ypérite iodée pendant le traitement. Voici comment il convient d'opérer pour le dosage :

1° On détermine d'abord la valeur en iode total de la solution d'acide iodhydrique, à 54 o/o environ, que l'on veut utiliser. Pour cela, dans un petit ballon contenant 15 cc. d'acide acétique cristallisable, on ajoute 5 cc., exactement mesurés, d'acide iodhydrique. On surmonte le ballon d'un tube ascendant dont l'extrémité supérieure a été effilée et recourbée pour éviter la rentrée des poussières, et l'on porte au bain-marie, à 70°, pendant un quart d'heure. On refroidit, on étend à 500 cc. exactement et l'on prélève 50 cc. de cette liqueur sur lesquels on déplace l'iode par addition de 10 cc. d'une solution de nitrite de soude à 10 o/o. On extrait alors l'iode par le CCl_4 (20 cc., plus 4 fois 10 cc.) et l'on réunit tout le solvant dans une fiole contenant environ 100 cc. d'eau

distillée. On agite pour laver le CCl^4 et, après décantation on reprend les eaux de lavage par un peu de CCl^4 que l'on joint au précédent. On ajoute enfin à cette solution d'iode, environ 100 cc. d'eau, et l'on titre par l'hyposulfite de sodium N/10, en présence d'empois d'amidon. Soit A_0 le volume d'hyposulfite employé, en cc. ; il restera le même tant que l'on utilisera le même acide iodhydrique et le même acide acétique ⁽¹⁾.

2° On recommence la même opération que tout à l'heure, mais en ajoutant 1 g. environ (Pgr.) d'ypérite, exactement pesée. Après chauffage, puis refroidissement, on verse tout le contenu du ballon (magma cristallin d'ypérite iodée et liquide) dans un ballon jaugé de 500 cc, bouchant à l'émeri et contenant déjà 100 cc. de CCl^4 et 200 cc., environ, d'eau distillée. On agite vigoureusement pour dissoudre l'ypérite iodée ⁽²⁾, puis on complète à 500 cc. avec de l'eau distillée et l'on agite de nouveau pour homogénéiser. Après repos et séparation des deux liquides, on prélève 50 cc. de la portion aqueuse (400 cc.), dans lesquels on déplace et titre l'iode comme précédemment. Soit A_1 le volume d'hyposulfite N/10 employé.

D'autre part, on décante très soigneusement les 100 cc. de CCl^4 contenus dans la fiole jaugée ; on rince avec un peu de CCl^4 que l'on joint au précédent et, sur l'ensemble, on dose l'iode libre. Soit A_2 le volume d'hyposulfite.

Nous avons établi la formule :

$$\text{Ypérite o/o} = \frac{0,82}{P} [10A_0 + 1,5 - (8A_1 + A_2)].$$

Pour apprécier les résultats fournis par cette méthode, il faut tenir compte de ce que les dérivés surchlorés de l'ypé-

⁽¹⁾ L'acide acétique peut, en effet, contenir des impuretés, comme l'alcool, qui fixent de l'iode.

⁽²⁾ Dans le cas des ypérites au chlorure de soufre, il reste, en général, un peu de goudron insoluble dans CCl^4 .

rite subissent, quoiqu'incomplètement, la réaction de l'acide iodhydrique et, par suite, titrent partiellement.

Ainsi le Professeur Irvine nous a aimablement envoyé un échantillon d'ypérite surchlorée obtenue par action du chlorure de soufre sur l'ypérite. Ce produit assez complexe nous a paru être constitué essentiellement par du sulfure d'éthyle trichloré avec, peut-être, un peu de tétrachloré. Il titrait comme 18,7 o/o de son poids d'ypérite. D'autre part, le Professeur A. Job a préparé à l'état pur un sulfure d'éthyle pentachloré, par chloruration de l'ypérite. Ce corps titre comme 3,1 o/o d'ypérite seulement.

La mobilité du chlore diminue donc très rapidement quand il s'accumule dans la molécule. La présence des dérivés surchlorés, en quantité relativement faible (15 o/o au maximum), dans les ypérites industrielles au chlorure de soufre, pourra relever ainsi le titre apparent de 2,5 à 3 o/o, au maximum.

De même si l'on titre directement des ypérites au thiodiglycol, non rectifiées, le thiodiglycol titrera comme ypérite ; mais cette erreur dans les cas les plus défavorables n'atteindra pas 4 o/o, par excès.

Détection de l'Ypérite. — D'après ce que nous avons déjà dit, la détection de l'ypérite se fera sur sa solution aqueuse, que celle-ci soit obtenue par lavage ⁽¹⁾ d'objets divers (étoffes, boiseries, métaux, terre, aliments, etc.), présumés avoir été souillés d'ypérite, ou par barbotage d'un volume d'air suffisant.

Nous avons d'abord opéré avec l'acide iodhydrique, à 33-35 o/o, dont on ajoute 1 cc. à 4 cc. de la solution aqueuse d'ypérite, puis on chauffe à 60-70° pendant quelques secondes. Le louche apparaît quand on refroidit et il est très net jusqu'à une concentration minima de 0 g. 05 par litre.

(1) Dans certains cas, il pourra être utile de pratiquer le lavage avec un dissolvant de l'ypérite (alcool, éther), d'évaporer celui-ci et de reprendre le résidu par un peu d'eau.

Nous avons cependant abandonné ce réactif pour l'iodure de sodium qui est plus facile à conserver et en même temps un peu plus sensible. Nous utilisons l'iodure de sodium commercial, $\text{NaI} + 2\text{Aq}$, en solution aqueuse à 30 o/o, à raison, encore, de 1 cc. pour 4 cc. de la solution aqueuse d'ypérite et en chauffant comme précédemment. La sensibilité du procédé atteint ainsi 0 g. 0375 par litre.

Remarquons d'ailleurs que si l'on supprime le chauffage, la réaction se réalise quand même en des temps variables avec la température ambiante et la concentration en ypérite. Ainsi à 15° avec l'iodure de sodium, la solution d'ypérite à 0 g. 5 par litre donne le louche en 4 minutes, la solution à 0 g. 0625 exige 26 min. 1/2. On peut donc, pour une température donnée, dresser une courbe du temps que met le louche à apparaître, en fonction de la concentration et utiliser cette courbe ou une série de courbes obtenues à diverses températures pour réaliser une véritable analyse chronométrique des solutions d'ypérite.

Mais ce n'est pas ainsi que se pose le problème dans la pratique et cette possibilité ne présente qu'un intérêt secondaire; il faudrait d'ailleurs pouvoir tenir compte du phénomène d'hydrolyse de l'ypérite qui, pour les faibles concentrations, est loin d'être négligeable.

Pour l'usage en campagne et surtout pour la détection dans l'air, il faut pouvoir opérer vite tout en évitant l'emploi d'un moyen de chauffage.

Nous avons pu supprimer cette difficulté de deux manières :

1° En ajoutant au réactif, au moment même de l'essai, de 3/4 à 1 cc. d'acide sulfurique concentré qui élève la température de 35 à 40°. Il y a bien mise en liberté d'un peu d'iode, mais celui-ci se dissout dans l'acide iodhydrique libéré et ne présente aucun inconvénient.

2° Nous avons réussi à sensibiliser la réaction de façon à l'obtenir en quelques minutes avec la concentration minima.

Après de nombreux essais nous avons reconnu que l'iodure cuivreux constituait un excellent catalyseur ⁽¹⁾. A 50 g. d'une solution à 30 o/o d'iodure de sodium cristallisé, on ajoute, en agitant, 30 gouttes d'une solution de sulfate de cuivre cristallisé à 7,5 o/o. Il se forme un abondant précipité qui se redissout par agitation en donnant une solution parfaitement limpide, quoique colorée par l'iode mis en liberté et redissous avec l'iodure cuivreux dans l'iodure de sodium. Il arrive parfois que cette solution louchisse au bout de quelques heures ; il suffit alors de la filtrer pour qu'elle se conserve ensuite indéfiniment, à l'abri de la lumière. A la température de 21°, la solution aqueuse d'ypérite à 0 g. 3125 qui précipitait par l'iodure de sodium seul, en 4 min. 10 sec., donne avec le réactif iodocuireux un louche instantané ; la solution à 0 g. 0625 qui exigeait 23 min. 45 sec. avec le premier réactif, louchit en 3 min. 35 sec. avec le second ; nous avons encore obtenu une réaction visible en 7 min. 40 sec. avec une solution à 0 g. 0250 par litre ($1/40000$) et il est probable qu'on pourrait aller au delà.

Avec une telle sensibilité, on pouvait espérer déceler l'ypérite dans l'air à des doses inférieures à la dose dangereuse. Si nous considérons, en effet, la solution aqueuse à 0 g. 0625 par litre, cela représente 0 g. 00025 d'ypérite dans notre prise d'essai de 4 cc. Or une atmosphère ypéritée à 0 g. 1 par m. c. en contient 0 g. 0001 par litre d'air ; c'est-à-dire qu'en faisant passer l'air assez lentement dans le réactif pour qu'il s'y dépouille totalement de son ypérite, il suffirait de 2 à 3 litres d'air pour obtenir la réaction en moins de 4 minutes. L'expérience a montré que la sensibilité allait même au delà de ces prévisions.

Différents dispositifs, très simples d'ailleurs, ont été imaginés pour prélever l'air dans la région à étudier, réaliser un

(1) Pendant le cours de ces recherches, MM. DESGREZ et LABAT ont proposé le chlorure de platine qui possède la même activité, mais a l'inconvénient d'être fort rare et d'un prix presque prohibitif.

excellent barbotage et permet une observation facile du réactif. Ce n'est pas le cas de la dernière loi.

Une nouvelle difficulté, cependant, est apparue dès le début de cette application. La présence du catalyseur dans le réactif favorise très notablement le passage de l'ouche à l'état cristallin, cette tendance est encore accrue par le barbotage de l'air, si bien que l'ypérite prend directement la forme cristalline et est beaucoup plus difficile à apercevoir. Nous avons évité cet inconvénient en stabilisant le l'ouche colloïdal par addition d'une faible quantité de gomme arabique et nous avons adopté la formule suivante :

NaI, 2Aq.	20 g.
Sol. de NaIO ₃ , 5Aq à 1,5 vol.	40 gouttes (1 g. 64)
Sol. de gomme arabique à 35 vol.	2 cc.
Eau distillée q. s. pour	200 cc.

On ajoute d'abord le sulfate de sodium à une solution assez concentrée de l'iodure de sodium, puis la gomme arabique, et l'on complète enfin à 200 cc. en agitant. S'il se produit un l'ouche, comme précédemment, au bout de quelques heures, on filtre et la conservation est ensuite excellente.

En fait, la gomme arabique retarde un peu l'apparition du l'ouche, d'environ 1/4 de minute, mais en revanche ce l'ouche est parfaitement stable et résiste à un barbotage d'air prolongé.

Les expériences ont montré qu'à partir d'une concentration de 0 g. 65 par m. c. d'air (1), on obtenait régulièrement la réaction prévue dans des temps variant de 3 à 5 min. en été ; en hiver, évidemment, un peu plus de temps serait nécessaire.

En dehors de sa facile réalisation, cette réaction présente l'avantage précieux d'être sensiblement spécifique. D'abord elle ne donne rien avec les produits d'hydrolyse de l'ypérite,

(1) 7/1.000 000 en volume.

c'est-à-dire avec le thiodiglycol dont la réaction n'est pas encore apparente quand sa concentration atteint 10/o. Quant aux autres produits toxiques employés, le chloroformiate de trichlorométhyle, la chloropicrine, les sulfates de méthyle et d'éthyle chlorés, l'acroléine, les phénylarsines chlorées, ne donnent rien. Les éthylarsines dichlorées ou dibromées ne donnent un louche permanent, dans le réactif, qu'à partir d'une concentration voisine de 40 g. par litre. La phénylcarbyleamine chlorée donne un louche à froid, mais avec une concentration qui est de l'ordre de 20 fois la solubilité de l'ypérite, c'est-à-dire de 200 fois celle d'une bonne sensibilité pour ce dernier corps. Enfin quand on opère à chaud avec le réactif iodosulfurique (solution d'iodure additionnée d'acide sulfurique concentré), le bromure de benzyle ne réagit pas, mais il se dissout un peu et la liqueur louchit par refroidissement. Quand on emploie le réactif iodocuvieux colloïdal, il ne se produit absolument rien.

SUR LA PRÉPARATION ET QUELQUES CONSTANTES PHYSIQUES DU CHLORURE DE CYANOGENÈ

Par MM. Ch. MAUGUIN et L.-J. SIMON

6-7-20

I. — HISTORIQUE

L'article 3 des célèbres recherches de Gay-Lussac ⁽¹⁾ sur l'acide prussique a pour titre : « De la substance que l'on forme en traitant l'acide hydrocyanique par le chlore ». Cette

(1) *Ann. chim. phys.*, 95, 200, 1815.

substance est celle que nous nommons chlorure de cyanogène.

C'est à Berthollet ⁽¹⁾ qu'est due la première observation de cette substance qui se manifesta par la vivacité de son odeur. Gay-Lussac reprit l'étude de cette substance et sur un échantillon impur, souillé de gaz carbonique, détermina sa composition à l'aide d'une méthode ingénieuse et irréprochable.

Gay-Lussac chercha, sans y parvenir, une méthode propre à fournir commodément la nouvelle substance ; il étudia en particulier l'action du chlore sur le cyanure de mercure.

Serullas ⁽²⁾ poursuivit cette étude parallèlement à celle des bromure et iodure de cyanogène. Entre autres observations intéressantes, Serullas s'aperçut que le chlorure de cyanogène est susceptible de cristalliser. Malheureusement il eut le tort d'écrire inconsidérément dans le résumé qui termine son mémoire :

« Le cyanure de chlore reste solide et cristallisé à -18° , il est liquide de -12 à -15 ou bien sous une pression de quatre atmosphères, la température étant plus 20° , pouvant alors être renfermé dans des tubes qu'on scelle à la lampe ; il est gazeux à -12° ».

A la page 372 [*loc. cit.*] il s'exprime ainsi :

« Il est probable que les trois composés de chlore et de cyanogène gazeux, liquide et solide se forment successivement dans cette circonstance et qu'ils peuvent se trouver dans les flacons tous trois ensemble ».

Or le chlorure de cyanogène fond à $-6^{\circ}5$; il bout sous la pression ordinaire à $+12^{\circ}5$; à -12° sa tension est d'environ 0 k. 3 par centimètre carré (Regnault). Ces inexactitudes du Mémoire de Serullas, et la phrase malheureuse que nous avons reproduite, ont eu pour effet de jeter sur cette question un trouble qui s'est prolongé jusqu'aujourd'hui et dont on peut voir le résultat dans l'article consacré aux chlorures de cyanogène dans le *Traité de Chimie* de Moissan.

(1) *Ann. chim. phys.*, 4, 35, 1789.

(2) *Ann. chim. phys.*, 35, 1827, 291-305 et 337-349.

Würtz ⁽¹⁾, puis A. Gautier ⁽²⁾ reprirent en l'améliorant la préparation de Gay-Lussac : Würtz fixa les constantes physiques du chlorure de cyanogène ; A. Gautier précisa les conditions de la préparation. Tous deux, comme l'avait déjà fait Serullas, attirèrent l'attention sur le caractère pénible de ces recherches sur une substance excitant le larmoiement et comportant de graves inconvénients pour la santé.

Würtz avait étudié avec ses élèves l'action du chlorure de cyanogène sur les alcools ; un peu plus tard Cahours et Cloez ⁽³⁾ entreprirent l'étude de l'action de ce corps sur les amines et à ce propos ils donnèrent une forme précise qui est restée classique à la méthode de Serullas de préparation à partir du cyanure mercurique.

D'autres chercheurs se sont préoccupés d'éviter l'emploi de l'acide cyanhydrique libre et celui du cyanure de mercure.

L'un des premiers, Langlois ⁽⁴⁾ a proposé l'emploi du cyanure de potassium en solution aqueuse, à condition d'empêcher un trop grand développement de chaleur au sein de la solution. En effet cette « action est prompte, la liqueur s'échauffe rapidement, atteint bientôt 85° à 90°, prend une teinte brune, dégage des vapeurs ammoniacales et laisse déposer une matière noire à laquelle on a attribué, peut-être un peu trop vite, toutes les propriétés du paracyanogène ».

Scholl ⁽⁵⁾, en répétant à propos du bromure de cyanogène les expériences de Langlois, a observé l'apparition d'une matière brun noir azulmique résultant de l'action du bromure de cyanogène sur le cyanure de potassium : il a évité cet inconvénient, et rendu la méthode avantageuse, en faisant tomber la solution de cyanure dans le brome, au lieu de l'inverse.

⁽¹⁾ *J. pharm. chim.*, [sér. 3], 20, 1851, 14.

⁽²⁾ *Bul. soc. chim.*, 5, 1866, 403.

⁽³⁾ *C. R. Acad. Sc.*, 38, 1854, 358. Voir aussi F. WÖHLER, *Ann. d. Ch. u. Pharm.*, 13, 1850 ; DRECHSEL, *J. f. prakt. Ch.*, 8, 327, 1873.

⁽⁴⁾ *Ann. chim. phys.*, [sér. 3], 61, 1861.

⁽⁵⁾ *D. ch. g.*, 29, 1896, 1822.

Hantzsch ⁽¹⁾ a préparé le chlorure de cyanogène en s'inspirant de la remarque de Scholl. Il fait tomber, avec précaution et en refroidissant, du cyanure de potassium dans de l'eau de chlore saturée à 0°. jusqu'à disparition de la coloration jaune, puis il sature de nouveau de chlore à 0° et réitère l'addition de cyanure jusqu'à enrichir le liquide à 20 g. de chlorure de cyanogène par litre. « Il faut, dit-il, éviter un excès de cyanure de potassium, car il détruit le chlorure de cyanogène formé avec apparition d'une coloration brune; c'est pourquoi on ne peut isoler de chlorure de cyanogène par introduction de chlore dans une solution de cyanure de potassium, même bien refroidi ».

A la même époque, A. Held ⁽²⁾ après avoir essayé la technique de Cahours et Cloez, et l'avoir même améliorée en additionnant le cyanure mercurique de chlorure de potassium, finit par y renoncer pour un ensemble de raisons qu'il indique dans le mémoire où il propose une méthode nouvelle et intéressante. Cette méthode est fondée sur l'action du chlore sur une solution de cyanure de potassium en présence d'un sel de zinc de façon à engager le cyanure alcalin dans un complexe zincocyané $Zn(CN)_2 \cdot 2KCN$ qui n'a pas sur le chlorure de cyanogène l'action décomposante du cyanure alcalin lui-même.

Malheureusement, dans l'application, Held indiqua des proportions mutuelles de sulfate de zinc et de cyanure de potassium qui ne permettaient pas la formation intégrale du complexe zincocyané, qui devaient laisser en liberté un excès de cyanure de potassium en sorte que l'on se retrouve dans les conditions désavantageuses d'action du chlore sur le cyanure de potassium : aussi les auteurs qui ont essayé de répéter l'expérience de Held en respectant ses indications numériques n'ont-ils pas réussi.

(1) *D. ch. g.*, **28**, 1895, 2471.

(2) *Bull. soc. chim.*, **ser. 3**, **17**, 1897 (287-297).

II. — PRÉPARATIONS

Toutes les méthodes énumérées précédemment ont été soumises à des répétitions, soit identiques, soit avec des variantes. Elles sont décrites dans l'ordre suivant :

1° Action du chlore sur le cyanure de sodium en milieu alcalin.

2° Action du chlore sur le cyanure de sodium ou sur l'acide cyanhydrique en milieu acide.

3° Préparation au moyen de cyanure de sodium et d'eau de Labarraque.

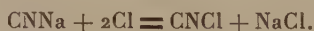
4° Préparation électrolytique dans diverses conditions.

5° Action de l'hydrate de chlore sur le cyanure mercurique.

1° ACTION DU CHLORE SUR LE CYANURE DE SODIUM

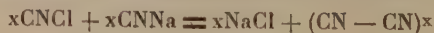
(MILIEU ALCALIN)

Le chlore, en agissant sur le cyanure de sodium en solution aqueuse, s'unit à la fois au métal et au radical CN pour donner du sel marin et du chlorure de cyanogène conformément à l'équation :



Mais dès que la réaction se produit, la solution est le siège d'une autre qui se manifeste par un changement rapide dans l'aspect de la solution ; d'abord incolore, elle jaunit, brunit et noircit : le rendement en chlorure de cyanogène n'est naturellement pas indépendant de cette altération.

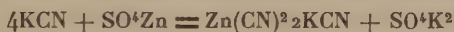
Cette altération est due à la réaction mutuelle du chlorure de cyanogène sur le cyanure de sodium non transformé. On s'en rend compte en mélangeant deux solutions aqueuses refroidies de ces deux substances ; on observe les mêmes apparences : jaunissement, brunissement et noircissement, et finalement précipitation d'un solide brun noir qui est vraisemblablement du paracyanogène dû à la réaction :



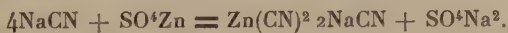
Quelle que soit la nature de cette substance, il faut éviter son apparition.

Méthode au zinco-cyanure de sodium

Held ⁽¹⁾ a proposé, pour obtenir rapidement une solution stable de chlorure de cyanogène, d'ajouter à la solution de cyanure alcalin du sulfate de zinc et à la vérité 1/3 molécule de sulfate de zinc pour 4 molécules de cyanure. En opérant ainsi l'expérience ne réussit pas et il semble que d'autres observateurs, en particulier récemment MM. Grignard, Bellet et Courtot ⁽²⁾, se soient heurtés à la même impossibilité. C'est en supposant la formation d'un cyanure double de zinc et de potassium conformément à la formule :



que Held avait imaginé son artifice et, effectivement, il décrit d'abord une expérience dans laquelle il emploie les proportions correspondantes (4 molécules de cyanure pour 1 de sulfate de zinc) des deux substances. Mais, constatant la précipitation de cyanure de zinc, il rejette ces proportions et propose celles qui ont été indiquées plus haut et qui, au moins dans nos expériences, n'ont pas abouti à un heureux résultat. Au contraire avec les proportions qui conduisent à un complexe cyané les résultats sont très satisfaisants :



On a pu faire 25 essais en variant les dilutions sans rencontrer aucun obstacle.

L'action du chlore sur le complexe zincocyané se fait en deux temps nettement distincts.

1^{er} Temps : Le chlore disloque le complexe en donnant

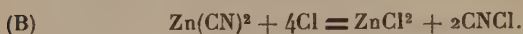
⁽¹⁾ *Bull. soc. chim.*, (série 3) 17. 287. 1897.

⁽²⁾ *Ann. Chim.*, 4. 1915, p. 40.

naissance à du chlorure de cyanogène et à du cyanure de zinc insoluble qui se précipite conformément à la formule :



2^e Temps : Le chlore porte ensuite son action sur le cyanure de zinc, qui disparaît peu à peu avec formation d'une nouvelle quantité, égale à la première, de chlorure de cyanogène conformément à la formule :



On est averti de la fin de la première période par un ralentissement brusque de la vitesse d'absorption du chlore.

La fin de la seconde période coïncide avec la disparition des derniers flocons de cyanure de zinc.

Marche de l'opération. — A titre d'exemple, voici la marche d'une opération. On prépare les deux solutions suivantes :

CNNa ⁽¹⁾ à 97 o/o 202 g. (4 molécules) dans 1.000 g. d'eau
 $\text{SO}^4\text{Zn } 7\text{H}^2\text{O}$ — 287 g. (1 molécule) dans 1.000 g. d'eau

On filtre si c'est nécessaire et on verse la solution zincique dans la solution de cyanure. Il se forme un précipité de cyanure de zinc qui disparaît très vite par agitation. La réaction mutuelle des deux sels est accompagnée d'un dégagement de chaleur appréciable à la main.

La liqueur limpide, ainsi obtenue, est ramenée à une température voisine de 0°, et on maintient dans la glace le ballon qui la renferme.

(1) Le cyanure de sodium a été titré par la méthode de Denigès au moyen d'une solution de nitrate d'argent (titre 0 mol. 1) ; le cyanure est additionné d'ammoniaque et d'iode de potassium servant d'indicateur, on y fait tomber le nitrate d'argent jusqu'à production d'un louche persistant d'iode d'argent



Dans notre essai 51 g. de cyanure renfermaient 1 molécule-gramme de cyanure pur.

On fait alors passer — *en agitant constamment* — le courant de chlore d'une bouteille dont on règle le débit de façon que l'absorption du gaz soit complète. L'absorption est d'abord très rapide et provoque l'apparition du précipité blanc de cyanure de zinc qui s'accroît régulièrement.

Brusquement, l'absorption subit un ralentissement, à ce moment on peut constater que 140 g. de chlore ont été fixés ; c'est précisément la quantité qui correspond à la réaction (A) écrite plus haut : la première période de réaction est terminée et on peut, si l'on veut, s'en tenir là et recueillir le chlorure de cyanogène produit.

Distillation du chlorure de cyanogène. — Il suffit pour cela de chauffer doucement au bain-marie la liqueur sans se préoccuper du cyanure de zinc qu'elle renferme et qui ne gêne en rien la distillation. Les vapeurs de chlorure de cyanogène passent sur une colonne de chlorure de calcium, maintenue à 25-30°, puis se *liquéfient* dans un premier récipient entouré de glace ; une petite quantité qui échappe à la liquéfaction vient *se solidifier* dans un second récipient placé dans un mélange réfrigérant de glace et de sel marin.

On évite tout dégagement de gaz toxique dans le laboratoire en terminant l'appareil distillatoire par un barboteur à eau, où quelques vapeurs non condensées viennent se dissoudre (elles peuvent y être dosées comme on le verra plus loin), et enfin par un barboteur à lessive alcaline.

La majeure partie du chlorure de cyanogène se dégage au-dessous de 40°, mais on peut pousser jusqu'à l'ébullition de l'eau.

Une filtration à l'essoreuse fournit le cyanure de zinc qu'on lave à l'eau distillée.

Conduite comme il vient d'être dit et avec les poids indiqués, une opération a fourni :

CNCl condensé, tout à fait pur 98 g. calculé 123 g.

Zn(CN)² pur 113 g. calculé 117 g.

La pureté de ces produits a été constatée analytiquement.

Le rendement en chlorure de cyanogène est donc de 80 o/o du rendement théorique.

Utilisation du cyanure de zinc

Le cyanure de zinc obtenu précédemment peut servir à son tour à préparer le complexe cyané $\text{Zn}(\text{CN})^2_2\text{CNNa}$. A cet effet, on dissout, dans 2 litres d'eau, 102 g. (2 molécules) de cyanure de sodium et on y incorpore 117 g. (1 molécule) de cyanure de zinc qui se dissolvent par agitation. Avec la solution ainsi obtenue on peut répéter sans aucune modification la préparation du chlorure de cyanogène telle qu'elle a été décrite plus haut.

2^e Période de la réaction. — Au lieu d'arrêter l'opération à la fin de la première période et d'isoler le cyanure de zinc pour l'employer comme il vient d'être dit, on peut prolonger le passage du courant de chlore pour qu'il exerce son action sur ce cyanure insoluble en suspension dans la solution ; mais alors ne serait-ce que par suite de cette insolubilité l'absorption du chlore est beaucoup plus pénible et nécessite une agitation plus vive et plus permanente. Le débit de la bouteille à chlore doit être surveillé, et notablement ralenti, si l'on veut que l'absorption du gaz soit intégrale. Simultanément le cyanure de zinc diminue progressivement, puis disparaît. A ce moment, une pesée permet de s'assurer que le ballon a fixé la quantité de chlore qui correspond à l'ensemble des deux périodes qu'interprètent les formules de réaction A et B écrites plus haut.

Exemple numérique :

On mélange 51 g. CNNa dissous dans 500 g. d'eau
et 72 g. $\text{SO}_4\text{Zn}7\text{H}_2\text{O}$ dissous dans 500 g. d'eau.

1^{re} période 35 g. de chlore sont fixés en 15 minutes

2^e période 35 g. — 45 —

En tout, 70 g. (2 atomes de chlore) qui correspondent au cyanure employé. Le liquide obtenu est parfaitement limpide et incolore, si l'on n'a pas fait passer d'excès de chlore : Soumis à la distillation, il a fourni un peu plus de 48 g. de chlorure de cyanogène ; le rendement est donc encore ici d'environ 80 o/o.

Si d'aventure la liqueur renfermait un petite xcès de chlore, trahi par la teinte jaune qu'il lui communique, il conviendrait, avant la distillation, de détruire ce léger excès par addition d'une petite quantité d'une solution du complexe zinco-cyané.

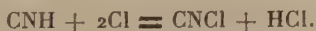
2° ACTION DU CHLORE SUR LE CYANURE DE SODIUM OU SUR L'ACIDE CYANHYDRIQUE EN MILIEU ACIDE

Un autre mode d'opération permet d'éviter l'action parasite du chlorure de cyanogène sur le cyanure de sodium ; il consiste à rendre acide la solution cyanurée par addition d'une quantité suffisante d'acide chlorhydrique.



L'action dont il s'agit alors est celle du chlore sur l'acide cyanhydrique libéré. La présence de chlorure de sodium et d'une petite quantité d'acide chlorhydrique ne modifient pas la réaction.

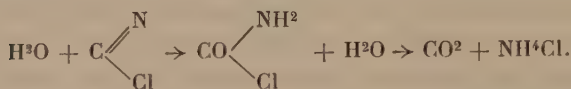
C'est, sous une autre forme, la méthode de préparation de Gay-Lussac formulée



En fin d'opération, la solution est fortement chlorhydrique.

On pouvait craindre que la distillation consécutive du chlorure de cyanogène n'en fut troublée. Le chlorure de cyanogène CNCl est, en effet, un nitrile dont on pouvait appréhender la transformation en amide par hydratation. Or, cette amide — le chlorure carbamique — est immédia-

tement décomposée par l'eau en chlorure d'ammonium et gaz carbonique.



Soit finalement :



Cette altération aurait l'inconvénient de diminuer le rendement et d'autre part de souiller le chlorure de cyanogène d'un gaz qui en rendrait la condensation plus pénible. Il fallait donc s'assurer que cette circonstance ne pouvait pas se produire ou, tout au moins, qu'elle n'avait pas un caractère inhibiteur.

Les expériences comparatives suivantes entreprises à cette intention ont fixé ce point.

62 g. de chlorure de cyanogène, dissous dans 500 cc. d'eau pure, ont été soumis à la distillation : on a pu, au total, récupérer 60 g., dont 59 g. dans un premier matras refroidi par de la glace et 1 g. dans un second matras, plus énergiquement refroidi par un mélange réfrigérant de glace et de sel.

D'autre part, la même opération a été conduite parallèlement en dissolvant le même poids (62 g.) de chlorure de cyanogène, non plus dans l'eau pure, mais dans 500 g. d'acide chlorhydrique dilué (titre 1, ou 36 g. 5 par litre). On a récupéré 39 g. dont 55 g. dans le premier matras et 4 g. dans le second.

La distillation dans l'eau pure et la distillation dans l'eau acidulée par HCl se sont comportées de même.

Ces essais préliminaires ayant été rassurants on pouvait s'engager dans la préparation en milieu acide.

1^{er} essai. — Dans un litre d'acide chlorhydrique de titre $\theta = 1,1$ refroidi de quelques degrés au-dessous de 0° on fait dissoudre 51 g. (1 mol.) de cyanure de sodium ; la dissolu-

tion n'est accompagnée d'aucun dégagement gazeux notable ; l'acide cyanhydrique reste entièrement dissous dans l'eau. C'est à peine si l'on peut signaler quelques bulles gazeuses provenant, sans doute, du carbonate de sodium renfermé dans le cyanure comme impureté.

Dans la solution maintenue à 0° et agitée constamment, on fait passer un courant de chlore. Le gaz s'absorbe assez vite. Au bout d'une heure, 68 g. ayant été fixés, c'est-à-dire un peu moins que la quantité théorique, on arrête le courant gazeux : la solution est restée parfaitement limpide et incolore. On la soumet à la distillation comme dans l'autre méthode : passage sur du marbre et dessiccation sur CaCl_2 chauffé à 25-30°. condensation dans deux matras consécutifs refroidis l'un à 0°, l'autre dans un mélange de glace et de sel.

Recueilli : 57 g. *c'est-à-dire plus de 90 o/o du rendement théorique en un produit qui, analysé, présente la composition centésimale*

CNCl	98,2
CNH	1,7

2^e *essai*. — Même expérience en utilisant, pour le même poids de cyanure de sodium, 500 cc. d'acide chlorhydrique de titre 2,2 ; c'est-à-dire en opérant en solution plus concentrée. Après fixation de la quantité théorique de chlore (71 g.), on a recueilli 58 g. de CNCl. Le produit, très légèrement teinté de jaune par un petit excès de chlore, a été agité avec du mercure, redistillé et analysé. C'était du chlorure de cyanogène absolument pur, sans trace d'acide cyanhydrique.

3^e *essai*. — Enfin, dans une dernière expérience, on a exagéré la concentration en employant, toujours pour la même quantité de cyanure, 275 cc. d'acide chlorhydrique de titre 4 (146 g. par litre).

Le courant de chlore amène la précipitation de sel marin et de chlorure de cyanogène qui se rassemble, à la partie inférieure de la solution, en un liquide faiblement jaunâtre.

Le tout, distillé comme précédemment, a fourni 54 g. de CNCl , c'est-à-dire un peu moins que dans les deux autres essais : corrélativement, on a observé, *vers la fin de la distillation*, alors que la température du bain-marie atteignait 70° - 75° , un dégagement de gaz carbonique provenant de l'altération du chlorure de cyanogène sous l'action de la solution chlorhydrique trop concentrée. Le dosage de la solution aqueuse, par la méthode et avec l'appareil de Schloesing, a conduit à une quantité d'ammoniaque qui correspond à 5 g. 8 de chlorure de cyanogène : ce qui est bien le déficit constaté.

Le déficit est donc, dans ce cas, extrême de 10 o/o, et le dégagement de gaz carbonique qui se produit à la fin de la distillation n'en gêne pas la marche, ne rend pas plus pénible la condensation de CNCl .

3^o PRÉPARATION AU MOYEN DE CYANURE DE SODIUM ET D'EAU DE LABARRAQUE

Si l'on ne dispose pas de chlore gazeux, on peut dans la méthode précédente, le remplacer par un hypochlorite en faisant par exemple couler de l'eau de Labarraque dans la solution de cyanure de sodium additionnée d'une quantité suffisante d'acide chlorhydrique. Voici le détail d'une opération conduite par ce procédé :

Dans un ballon de deux litres on introduit 375 cc. d'acide chlorhydrique à titre 8, donc très concentré (292 g. par litre), qu'on refroidit dans un mélange réfrigérant de glace et de sel, puis une solution également refroidie de cyanure de sodium (51 g. dans 125 cc. d'eau), soit 3 molécules d' HCl pour une de CNNa . On ferme le ballon avec un bouchon à deux trous ; l'un est traversé par la douille d'un entonnoir à robinet ; l'autre est traversé par le tube à dégagement en relation avec un barboteur à eau et un à potasse ou à soude. Au moyen de l'entonnoir à robinet, on fait couler par petites

portions 1 l. 06 d'eau de Labarraque ⁽¹⁾ refroidie, en agitant chaque fois pour mélanger les deux liqueurs. La formule de la réaction est :



Le liquide obtenu est teinté de jaune; à la distillation il a fourni 48 g. de *chlorure de cyanogène*, *rendement identique à celui que fournit la méthode au zincocyanure*.

L'eau mère ne renferme pas de trace d'acide cyanhydrique; pendant l'opération il se produit un dégagement gazeux peu abondant, arrêté d'ailleurs par les barboteurs. A ce dégagement gazeux correspond, dans l'eau mère, une certaine quantité d'ammoniaque qui a été dosée avec l'appareil de Schloesing. Elle correspond à 8 g. 7 de chlorure de cyanogène c'est-à-dire au déficit observé.

Enfin, un autre essai effectué en remplaçant la solution d'hypochlorite par une bouillie de chlorure de chaux a fourni un résultat moins bon : le rendement s'est abaissé à 50 o/o du rendement théorique.

4° PRÉPARATION ÉLECTROLYTIQUE DU CHLORURE DE CYANOGENÈ

Les circonstances peuvent faire qu'on s'adresse pour cette fabrication à une usine de fabrication de chlore; on peut alors parvenir au chlorure de cyanogène par une voie plus directe, sans préparer le chlore préliminairement. Le problème se trouvera résolu par l'électrolyse, en liqueur acide chlorhydrique, de solutions d'acide cyanhydrique ou de cyanure de sodium.

(1) On avait déterminé chlorométriquement et alcalimétriquement qu'il fallait employer 0 l. 53 d'eau de Labarraque — eau de javel commerciale — et 1 mol. 18 d'acide chlorhydrique pour faire dégager un atome de chlore, la solution résiduelle de chlorure de sodium restant neutre.

Description de l'appareil électrolytique (voir figure).

L'appareil est formé :

1° D'une cellule anodique, vase poreux méplat (capacité 1 l. environ) fermé par un bouchon paraffiné ; au travers de ce bouchon passent l'anode de graphite, taillée en une lame de 3 dmq. de surface utile, et d'autre part un tube de dégagement en verre relié avec deux barboteurs : l'un à eau, l'autre à potasse.

2° D'une cellule cathodique, vase métallique (fer ou cuivre) de 2 à 3 litres de capacité à l'intérieur duquel on introduit le vase poreux anodique. Le vase métallique sert de cathode ; il est plongé dans la glace qui le refroidit directement et qui refroidit par son intermédiaire la solution anodique.

Le courant utilisé est fourni par une dynamo à bas voltage ; la quantité d'électricité est déterminée, à la fois, par l'ampèremètre et par un coulomb-mètre à sulfate de cuivre dont on pèse la cathode de cuivre avant et après l'opération.

1^{er} essai : acides cyanhydrique et chlorhydrique. —
Liquide anodique : 1 litre d'une solution d'acide cyanhydrique (1 mol. = 27 g.) et d'acide chlorhydrique (1 mol. = 40 g.).

Liquide cathodique : Solution d'acide chlorhydrique de titre 1,1.

On fait passer 54 ampères-heure, c'est-à-dire la quantité théorique capable de libérer 2 atomes de chlore :

Intensité : 10-12 ampères.

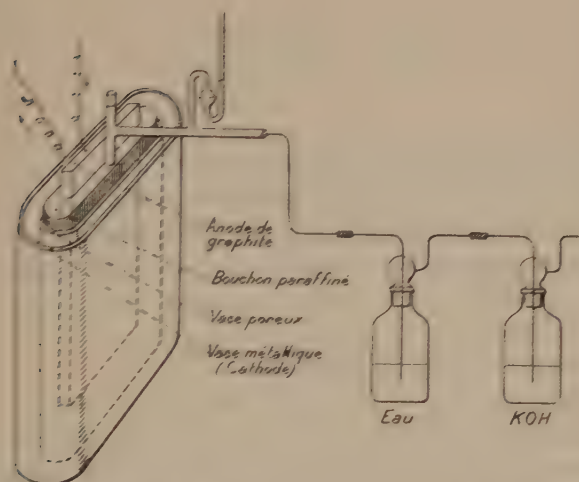
Densité du courant : 3-4 ampères par décimètre carré.

Voltage : 5-6 volts.

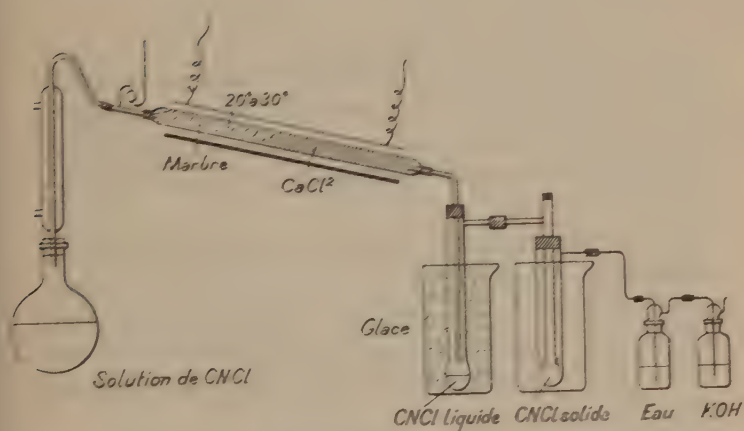
L'électrolyse s'effectue sans dégagement gazeux à l'anode, avec un dégagement régulier d'hydrogène à la cathode.

Le liquide anodique est incolore ; on distille, en chauffant légèrement, le chlorure de cyanogène en prenant soin de le faire passer sur du marbre et du chlorure de calcium.

Le rendement chimique est de 75 0 0 très peu inférieur au rendement de la méthode au zincocyanure : la liqueur



Appareil pour la préparation du chlorure de cyanogène par électrolyse.



Appareil pour la distillation du chlorure de cyanogène.

anodique ne renferme ni chlore libre, ni composés oxygénés du chlore. Le rendement électrique est égal au rendement chimique puisqu'on a fait passer la quantité théorique d'électricité.

2^e essai : cyanure de sodium et acide chlorhydrique. — Liquide anodique : Solution, dans un litre d'eau, de 1 mol. g. de cyanure et 2 mol. g. d'acide chlorhydrique.

Liquide cathodique : Solution d'acide chlorhydrique de titre 1 (1 l. environ).

On fait passer 54 amperes-heure.

Intensité : 15 ampères environ.

Voltage : 6 volts.

La solution anodique a fourni par distillation le chlorure de cyanogène avec un rendement de 80 o/o du rendement théorique. Le reste se retrouve dans l'eau mère ; celle-ci, traitée par la potasse dans l'appareil de Schloesing, a cédé une quantité d'ammoniaque correspondant à 5 g. environ de chlorure de cyanogène.

3^e essai : Production simultanée de chlorure de cyanogène et de soude. — Liquide anodique : Solution dans un litre d'eau de 1 mol. g. de cyanure, et 1,1 mol. g. d'HCl.

Liquide cathodique : Solution de *sel marin* à 1 mol. par litre (1 l. 7 environ).

On fait passer un peu plus de 54 ampères-heure au régime moyen de 15 ampères.

Le rendement trouvé a été, comme dans l'essai précédent, de 80 o/o en un produit qui s'est montré à l'analyse constitué par 98,8 o/o de chlorure de cyanogène et 1,1 o/o d'acide cyanhydrique.

On a recueilli, en outre, à la cathode une solution encore saline (0 mol. 56 par litre de NaCl) *mais très alcaline* (1 mol. 07 de NaOH pour l'ensemble de la liqueur).

5° ACTION DE L'HYDRATE DE CHLORE SUR LE CYANURE MERCURIQUE

Dans un litre d'eau, maintenue à 0° et constamment agitée, on fait arriver 71 g. de chlore (2 atomes) en une heure et quart environ. Il se forme ainsi une bouillie cristalline jaune, épaisse, d'hydrate de chlore. A cette bouillie, on ajoute 140 g. de cyanure de mercure finement pulvérisé (soit un peu plus d'une demi-molécule) de manière à se trouver à peu près dans les conditions de la formule :



La fiole fermée, dans laquelle on a fait le mélange, est maintenue à basse température pendant plusieurs heures et fréquemment agitée. Peu à peu le cyanure de mercure et l'hydrate de chlore disparaissent. Après une nuit de séjour dans la glacière il ne restait plus qu'un liquide légèrement jaunâtre au fond duquel s'était déposé du chlorure mercurique. Le liquide distillé dans l'appareil habituel a fourni 50 g. environ de chlorure de cyanogène, en partie liquéfié dans la glace et en partie solidifié dans le mélange glace et sel.

La teinte jaune d'or du liquide s'atténue mais ne disparaît pas par agitation avec du mercure et distillation.

Ce traitement a été réitéré sans qu'on ait obtenu la décoloration.

Cette teinte jaunâtre, qui tient, sans doute, à une trace d'impureté (huile chlorocyanique de Sérullas), est la seule différence que l'on ait observée entre l'échantillon de chlorure de cyanogène ainsi préparé et ceux qui avaient été obtenus par les autres méthodes indiquées précédemment.

Conclusion relative aux préparations

D'après ce qui précède, pour obtenir le chlorure de cyanogène, il faut éviter :

1° La présence des alcalis libres qui le transforment en cyanate.

2° La présence des acides concentrés qui ont une action plus profonde encore : libération de gaz carbonique et formation d'un sel ammoniacal.

3° La juxtaposition de chlorure de cyanogène et de cyanure de sodium qui provoque la formation de paracyanogène.

L'emploi d'un sel métallique donnant un complexe cyané n'ayant plus la réaction alcaline du cyanure de sodium permet d'éviter ce dernier accident, mais il semble plus simple et aussi plus avantageux d'opérer en milieu légèrement acide. Si l'on compare les diverses techniques, le rendement est toujours assez bon, mais *il devient excellent — au moins 90 o/o du rendement théorique — par l'emploi du chlore agissant sur l'acide cyanhydrique*. C'est donc cette méthode qui est à recommander, sauf le cas où un facteur économique ne lui en ferait préférer une autre.

Le rendement est tel que *1 kilog. d'acide cyanhydrique peut fournir, toute réduction faite, 2 kilog. de chlorure de cyanogène*.

III. — ANALYSE DU CHLORURE DE CYANOGENE

Le principe de la méthode employée est fondé sur l'action exercée sur ce corps par les alcalis.

1° Le chlorure de cyanogène traité par un excès de soude est transformé *quantitativement* en cyanate et chlorure de sodium conformément à la formule :



L'excès de soude peut être dosé avec précision au moyen d'acide sulfurique titré, par l'emploi de phtaléine comme indicateur, le cyanate de sodium étant neutre à ce réactif.

Tout se passe comme si une molécule de chlorure de cyano-

gène neutralisait deux molécules de soude à la manière d'un biacide, d'où une première donnée analytique.

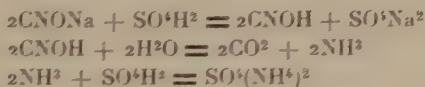
Si nous imaginons qu'on ait employé N cc. de soude de titre θ et qu'il ait fallu ajouter pour neutraliser n cc. d'acide sulfurique de titre θ' , on a, entre ces données et le poids de chlorure de cyanogène (poids moléculaire 61,5), la relation suivante :

$$p = \theta \left(N - \frac{2n\theta'}{\theta} \right) \frac{61,5}{2.000}.$$

Si les liqueurs titrées alcaline et acide se correspondent $\theta = 2\theta'$ et la formule devient :

$$p = \theta(N - n) \frac{61,5}{2.000} \text{ et si } \theta = 1, p = (N - n) \frac{61,5}{2.000}.$$

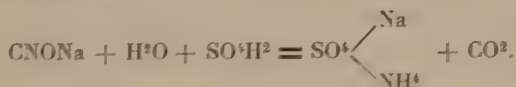
2° Si l'on traite la solution de cyanate de sodium par un excès connu d'acide sulfurique titré, il y a libération d'acide cyanique dont la décomposition en gaz carbonique et ammoniac est immédiate : le gaz carbonique se dégage et l'ammoniacque passe à l'état de sulfate.



d'où en ajoutant membre à membre :



ou plus simplement :



L'excès d'acide sulfurique peut être déterminé au moyen d'une liqueur titrée de soude, en utilisant l'héliantine comme indicateur.

Tout se passe comme si une molécule de cyanate, correspondant à une molécule de chlorure de cyanogène *neutrali-*

sait une molécule d'acide sulfurique à la manière d'une base bivalente comme le baryte.

On a ainsi une seconde donnée analytique.

Si nous admettons qu'on ait employé N_1 cc. d'acide sulfurique titré et qu'il ait fallu pour neutraliser ajouter n_1 cc. de soude titrée, on a la relation suivante :

$$p = \frac{61,5}{1.000} \theta' \left(N_1 - \frac{n_1 \theta}{2\theta'} \right)$$

et si $\theta = 2\theta' = 1$

$$p = \frac{61,5}{2.000} (N_1 - n_1).$$

Remarque. — Si le chlorure de cyanogène est pur $N - n = N_1 - n_1$ et si l'on emploie autant d'acide sulfurique (50 cc. par exemple) dans la seconde partie de l'analyse qu'on a employé de soude dans la première, $n = n_1$.

3° La solution *neutralisée en présence d'hélianthine* renferme une molécule de chlorure alcalin et une molécule d'ammoniaque pour chaque molécule de chlorure de cyanogène utilisée ; ceci est évident, puisque l'atome de chlore est passé à l'état de chlorure et l'atome d'azote à l'état d'ammoniaque.

En déterminant le chlore par une solution titrée de nitrate d'argent ($\theta = 0,1$) en présence de chromate comme indicateur et l'ammoniaque par la méthode de Schloesing on a deux nouvelles données analytiques qui doivent être concordantes avec les deux autres dans le cas du corps pur.

On étend la solution à un volume connu et on opère sur une partie aliquote $\frac{1}{10}$ par exemple pour la détermination du Cl., $\frac{4}{10}$ par exemple pour la détermination de NH^3 .

Pour le chlore on a eu à verser n_2 de nitrate d'argent ($\theta = 0,1$)

$$p = n_2 \times \frac{61,5}{1.000} \times 0,1 \times 10 = \frac{n_2 \times 6,15}{1.000}.$$

Si donc le corps est pur $2n_2 = N - n = N_1 - n_1$.

Pour l'ammoniaque dans la méthode de Schloesing l'alcali volatil est reçu dans un volume connu — mettons 20 cc. — d'acide sulfurique titré et l'excès de cet acide est déterminé en présence d'hélianthine avec la soude titrée correspondante : soit n_4 cc. employés.

$$p = (20 - n_4) \frac{61,5}{2.000} \times \frac{10}{2}.$$

Contrôle. — Dans une expérience portant sur 1 g. 2706 de liquide placé dans une ampoule de verre mince qu'on brise par agitation dans un flacon renfermant 50 cc. de soude titrée ($\theta = 1$) l'étude faite comme il vient d'être dit a fourni les 4 valeurs de p suivantes :

1° Alcalimétrie : 1,270.

2° Acidimétrie : 1,270.

3° Dosage de Cl : 1,267.

4° Dosage d' NH_3 : 1,276.

Analyse du chlorure de cyanogène mélangé à une petite quantité d'acide cyanhydrique.

Dans quelques-uns des procédés de préparation décrits, le chlorure de cyanogène peut renfermer de l'acide cyanhydrique. Pour cette raison, et pour d'autres, il était utile de pouvoir déterminer la composition de tels mélanges.

Le chlorure de cyanogène se dose alcalimétriquement (phtaléine) et acidimétriquement (hélianthine) comme s'il était exempt d'acide cyanhydrique ; celui-ci ne modifie pas, en effet, l'apparition des virages ; le virage de la phtaléine est seulement rendu progressif au lieu d'être instantané, mais la disparition totale de la teinte rose se produit toujours comme s'il n'y avait pas d'acide cyanhydrique. Pour déterminer celui-ci, on applique la méthode de Denigès à la liqueur

même qui a servi aux dosages précédents ou à une partie aliquote de celle-ci.

Exemple. — Analyse d'un mélange obtenu en électrolysant $\text{HCl} + \text{HCN}$ avec un passage insuffisant du courant.

On traite 1,0678 du mélange par 50 cc. de soude titrée ($\theta = 1$); 22 cc. 6 d'acide sulfurique ($\theta = 0,5$) sont nécessaires pour neutraliser l'excès de soude en présence de phthaléine

$$p = (N - n) \frac{61,5}{2.000} = (50 - 22,6) \frac{61,5}{2.000} = 0,842.$$

On ajoute ensuite 50 cc. d'acide sulfurique titré. Quelques heures après on neutralise l'excès d'acide en présence d'hélianthine; 22 cc. 65 de soude ont été nécessaires; on voit déjà que $n = n_1$ à la précision des expériences

$$p = (N_1 - n_1) \frac{61,5}{2.000} = (50 - 22,65) \frac{61,5}{2.000} = 0,841.$$

La liqueur obtenue est amenée à occuper le volume de 500 cc.; on en prélève 125 cc. qu'on additionne d'ammoniaque et de quelques gouttes d'une solution d'iodure de potassium. On fait tomber une solution de nitrate d'argent ($\theta = 0,1$) jusqu'à production d'un louche persistant d'iodure d'argent. C'est la méthode Denigès. Il a fallu pour cela employer 10 cc. 15.

La formule qui règle ce dosage est la suivante :



soit p' le poids d'acide cyanhydrique dont le poids moléculaire est 27

$$\frac{p'}{27} = \frac{500}{125} \times \frac{10,15 \times 0,1 \times 2}{1.000}, \text{ d'où } p' = 0,219.$$

La composition du mélange est donc :

$$\begin{array}{r} \text{CNCl} = 0,842 \\ \text{CNH} = 0,219 \\ \hline \text{CNCl} + \text{CNH} = 1,061 \end{array}$$

pour 1,068 ; et la composition centésimale :

$$\begin{array}{r} \text{CNCl} \ 78,9 \\ \text{CNH} \ 20,5 \\ \hline \text{Total} \ 99,4 \end{array}$$

IV. — PROPRIÉTÉS DU CHLORURE DE CYANOGENÈ

Le chlorure de cyanogène est un liquide sensiblement plus volatil que l'acide cyanhydrique ; il bout à 12°5 sous 755 mm. Regnault avait indiqué 12°66 ; dans son ouvrage célèbre « Relation des expériences pour déterminer les lois et les données physiques nécessaires au calcul des machines à feu » on trouvera p. 482 du tome II le tableau en kilog. par centimètre carré des tensions de vapeur du chlorure de cyanogène.

Refroidi dans un mélange de glace et de sel marin il se prend en une masse cristalline fondant entre — 7° et — 6°.

Sa densité à l'état liquide à 0° est 1,222 et le coefficient de dilatation moyen entre 0 et 45° est 0,0015.

Aucune différence appréciable n'a pu être observée ni par les mesures physiques, ni par les mesures analytiques entre les divers échantillons obtenus par les diverses méthodes mises en œuvre que ce soient celles de Gay-Lussac, de Held ou de Sérullas. Il n'y a donc pas trois chlorure de cyanogène mais deux seulement : le chlorure de cyanogène liquide et volatil à la température ordinaire et son polymère le chlorure de cyanuryle fondant à 145°, bouillant à 190° et dont la densité de vapeur correspond à la formule (CNCl)³.

LE GAZ D'EAU

Par M. LÉO VIGNON

27-10-20

I. — BIBLIOGRAPHIE

En faisant passer un courant de vapeur d'eau sur du coke porté et maintenu au rouge, on obtient un gaz combustible (Fontana, 1780).

Clément et Désormes (*Chaleurs spécifiques des gaz*, 1802, Paris-Dijon), donnèrent la première analyse de ce gaz d'eau :

Hydrogène	56,22
Oxyde de carbone. . . .	28,96
Acide carbonique	14,68
Méthane.	0,49

Gingembre, en 1816, exprima ainsi la réaction de formation du gaz d'eau :



La décomposition de l'eau par le carbone fut niée par Longchamp (*C. R.*, 5 février 1838, t. VI, p. 178). Gay-Lussac et Selligie contestèrent les conclusions de Longchamp (*C. R.*, 12 février 1838, t. VI, pp. 180 et 207).

Bunsen, en 1853 (*Ann. Chim. Phys.*, 3^e série, t. XXXVIII, p. 356), constata que dans l'action de la vapeur d'eau sur le carbone, vers 1.000 degrés, on obtenait un mélange gazeux riche en hydrogène contenant beaucoup d'oxyde de carbone et une quantité moindre d'acide carbonique, soit :
Ann. de Chim., 9^e série, t. XV (Janvier-Février 1921).

Théorie pour

Hydrogène	56,52	4 volumes . .	57,14
Oxyde de carbone . .	28,71	2 » . .	28,57
Anhyd. carbonique. .	14,17	1 » . .	14,29

Langlois (*Ann. Chim. Phys.*, 3^e série, t. II, 1857, p. 322) établit que dans l'action de la vapeur d'eau sur le carbone, les quantités relatives d'oxyde de carbone et d'acide carbonique étaient susceptibles de varier dans de grandes proportions; on obtient :

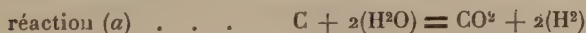
	à température t	à température plus haute
Hydrogène	58,64 à 60,55	49,62
Oxyde de carbone . .	19,31 à 26,07	42,21
Acide carbonique . .	15,29 à 20,32	6,00
Méthane	non dosé	2,17

Langlois remarqua que le carbone à quelque état et en quelque quantité qu'il soit, n'avait pas une influence bien appréciable sur la composition gazeuse finale.

Enfin, Langlois (*loc. cit.*) et Leblanc (*Ann. Chim. Phys.*, 3^e série, t. V, p. 239) constatèrent les effets pernicieux de l'oxyde de carbone. Leurs expériences démontrèrent que l'oxyde de carbone était le seul élément dangereux du gaz à l'eau. L'hydrogène, l'acide carbonique, le méthane, essayés dans les proportions avec lesquelles ils se trouvent contenus dans le gaz, n'ont manifesté aucune action sur les êtres animés avec lesquels ils ont expérimenté.

On sait, actuellement, qu'en faisant agir la vapeur d'eau sur le carbone au rouge, on obtient essentiellement comme réactions limites :

à basse température (au-dessous de 1000°) :



à température plus élevée (au-dessus de 1000°) :



Du reste (b) peut se déduire de (a), puisqu'on a au-dessus de 1000° :



M. Armand Gautier a étudié les réactions qui peuvent se produire à 1200°-1250°, entre l'oxyde de carbone, l'acide carbonique, la vapeur d'eau et l'hydrogène (*C. R.*, t. CXLII, 1906, p. 1382). Il arrive à cette conclusion que dans un système, CO, H²O ou CO², H², on aboutit à 1200°-1250°, à l'état d'équilibre suivant :

CO	H ² O	2(H ²)	2(CO ²)
2 vol.	2 vol.	4 vol.	4 vol.

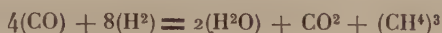
dans lequel la somme des gaz oxydants, H²O, CO², est égale à celle des gaz réducteurs CO, H².

M. Armand Gautier a complété ses recherches en étudiant l'action de la chaleur sur l'oxyde de carbone desséché (*C. R.*, t. CL, p. 1383, année 1910). Il trouve que CO sec, chauffé à 1300° ne donne pas de C ; l'équation 2(CO) = CO² + C est donc inexacte. La chaleur détermine néanmoins la formation d'une petite quantité de CO² et de H²O, dues à des traces d'hydrogène contenu dans l'oxyde de carbone employé.

Ces résultats engagèrent M. Armand Gautier à étudier l'action de l'hydrogène sur l'oxyde de carbone, à des températures comprises entre 300° et 1250° (*C. R.*, t. CL, 1910, p. 1564), il n'obtint pas de dépôt de charbon, mais la formation de petites quantités d'eau et de CO² :

Température	Vapeur d'eau formée par litre de CO	CO ² formé par litre de CO
—	—	—
400°	5,4 cc.	0,86 cc.
600	15,4	5,8
900	21,2	10,4
1220	27,5	9,5
1250	21,3	2,10

Le mélange gazeux final contient, en outre, de très petites quantités de méthane qui paraît s'être formé suivant :



En chauffant le mélange $\text{CO} + 6(\text{H}^2)$ (gaz non desséchés) après absorption de CO et de CO^2 , le gaz final était formé de :

	Chauffage à 400°	Chauffage à 1300°
Hydrogène	99,80	98,65
Méthane	0,20	1,35

Ainsi donc, la réaction de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone humides, dans un tube de porcelaine chauffé à 400°-1300°, peut donner naissance à de très petites quantités de méthane.

Ces proportions de méthane sont inférieures à celles qu'on obtient, en général, avec le gaz d'eau. On peut admettre, en effet, pour la composition moyenne du gaz d'eau :

Hydrogène	49,5
Oxyde de carbone . . .	42,5
Acide carbonique . . .	6,0
Méthane	2,0

En déduisant l'acide carbonique et l'oxyde de carbone, pour nous placer dans les conditions du calcul d'Armand Gautier, on aura : hydrogène, 49,5 ; méthane, 2 ; soit hydrogène, 96,1 0/0 ; méthane, 3,90 0/0.

II. — EXPÉRIENCES

J'ai pensé que le méthane du gaz d'eau pouvait s'être formé par l'action catalytique de matières minérales existant dans le coke soumis à l'action de la vapeur d'eau.

Pour éclaircir ce point, j'ai préparé d'abord du gaz d'eau en faisant agir de la vapeur d'eau sur deux échantillons de

coke de gaz A et B et sur un échantillon de charbon de sucre C : j'ai déterminé les cendres de ces trois échantillons, et dans les cendres dosé la chaux (soluble aux acides).

	Cendres o/o	Chaux (soluble dans les acides)
Coke de gaz A . . .	10,60	7,33 o/o des cendres
Coke de gaz B . . .	8,70	8,47 »
Charbon de sucre C .	1,22	0,80 »

D'autre part, il résulte des analyses qui ont été publiées, que la chaux existe dans toutes les cendres de bois (30-50 o o), de tourbe (11-24 o o), de houille (1-20 o o) (Fritzsche).

Avec les cokes A et B, j'ai obtenu les gaz d'eau suivants :

	I	II	III	IV	V
Hydrogène . . .	58,40	51,80	58,41	55,50	47,80
Oxyde de carbone .	39,90	45,79	32,11	31,00	41,80
Méthane . . .	1,10	1,98	1,48	3,20	2,10
Acide carbonique .	0,60	absorbé	8,00	10,30	8,30
Oxygène, azote . .	»	0,43	»	»	»

Les quantités d'hydrogène et de méthane, CO et CO² déduits, sont :

Hydrogène . . .	98,16	96,51	99,48	94,80	95,80
Méthane . . .	1,84	3,49	2,52	5,20	4,20

La moyenne du méthane est égale à 3,45 o o.

Avec le charbon de sucre, le gaz d'eau était ainsi composé :

Hydrogène	51,40 o/o
Oxyde de carbone . . .	43,20
Méthane, moins de . . .	1,00
Acide carbonique . . .	4,40

soit en déduisant CO et CO² :

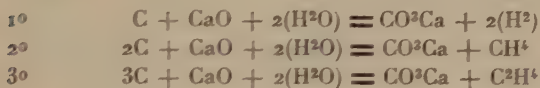
Hydrogène, plus de . . .	98,00 o/o
Méthane, moins de . . .	2,00

En somme, en opérant avec du carbone très pauvre en matières minérales et, en particulier, en chaux, la proportion de méthane existant dans le gaz d'eau diminue et se rapproche des proportions trouvées par Armand Gautier.

Pour préciser le rôle de la chaux dans la formation du méthane, j'ai entrepris une série d'expériences dont on trouvera ici la description et les résultats :

ACTION DE LA VAPEUR D'EAU SUR LE COKE
EN PRÉSENCE DE LA CHAUX

En faisant agir, vers 600°-800°, la vapeur d'eau sur un mélange homogène et intime de carbone (ou d'un composé riche en carbone) et de chaux, il se produit les réactions suivantes :



Ces trois réactions sont exothermiques et dégagent (eau vapeur, C amorphe) :

Eq. 1... + 25 Cal. Eq. 2... + 47 Cal. Eq. 3... + 17 Cal.

Expériences. — On constate d'abord que la vapeur d'eau est décomposée à plus basse température, et plus rapidement, par un mélange de carbone et de chaux, que par le carbone seul.

En faisant passer un courant de vapeur d'eau sur un mélange intime et homogène de chaux et de diverses matières riches en carbone, placé dans un tube de porcelaine, chauffé vers 600°-800°, j'ai recueilli des gaz ayant la composition suivantes :

	10 g. coke gaz 35 g. chaux vive	10 g. noir fumée 35 g. chaux vive	20 g. sciure bois 35 g. chaux vive
Hydrogène.	65,01 o/o	58,74 o/o	56,60 o/o
Méthane	25,08	25,50	23,50
Oxyde de carbone	4,95	10,89	18,21
Oxygène	1,00	1,00	0,70
Azote	3,96	3,87	2,99

La quantité de vapeur d'eau intervenant dans la réaction, joue un rôle important; il en est de même de la durée du contact entre le méthane formé et la vapeur d'eau en excès, à la température de la réaction.

La vapeur d'eau, en effet, décompose le méthane suivant :



Avec un excès de vapeur d'eau et une réaction menée lentement, on a pour le même mélange chaux-carbone, et pour la même température (600°-800°) :

	15 g. H ₂ O en 2 heures	5 g. H ₂ O en 35 minutes
Méthane	7,92 o/o	28,05 o/o

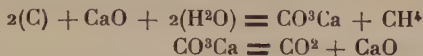
En employant des proportions convenables de carbone associé à la chaux, on peut former des quantités croissantes mais paraissant limitées, d'éthylène. Une opération portant sur le mélange C, 40 o/o, CaO 60 o/o a donné :

Ethylène.	3,6 o/o	3,3 o/o
-------------------	---------	---------

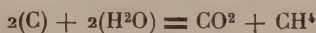
Avec des conditions favorables à la formation du méthane, j'ai obtenu :

	I	II	III
Hydrogène	69,30	65,67	61,38
Méthane	20,46	24,75	25,41
Oxyde de carbone	5,28	4,62	7,26
Oxygène.	0,60	0,40	1,20
Azote.	3,96	3,86	4,75
Acide carbonique	0,40	0,70	0,00

Si on récapitule les réactions précédentes, on voit qu'il est possible de gazéifier le carbone des composés organiques, en faisant intervenir la vapeur d'eau en présence de la chaux. En régénérant ensuite la chaux par décomposition du carbonate de chaux formé, on obtient :



et en simplifiant :



Le méthane se formant à une température inférieure à la température de décomposition du carbonate de calcium, il est possible de recueillir séparément ces deux gaz.

Ces expériences ont été faites à des températures comprises entre 600° et 800°, au-dessous du point de décomposition du carbonate de calcium. A ces températures le gaz d'eau se forme, mais plus lentement qu'aux températures élevées.

Dans une autre série d'expériences, j'ai opéré à la température normale de formation du gaz d'eau, c'est-à-dire au-dessus du point de décomposition du carbonate de calcium.

ACTION DE LA VAPEUR D'EAU SUR LE MÉLANGE COKE-CHAUX A DIFFÉRENTES TEMPÉRATURES

1^{re} Série : coke avec 10 o/o de CaO. — Vapeur d'eau en léger excès passant sur un mélange de 100 g. de coke et 10 g. de CaO vers 1050°.

Composition des gaz obtenus (recueillis sur l'eau) :

Hydrogène	65,06	56,90	56,80	54,99	59,20
Méthane	6,72	7,60	9,00	9,02	7,90
Acide carbonique . .	17,33	24,40	22,20	24,29	23,50
Oxyde de carbone . .	10,89	11,10	12,20	11,70	9,40

En déduisant CO et CO², on trouve en proportions cent. moyennes :

Hydrogène.	88 o/o
Méthane.	12 o/o

2^e Série : coke avec 15 o/o de CaO. — On a fait agir la vapeur d'eau sur un mélange de 100 g. de coke et 15 g. CaO, à la température 1150°-1200°.

Composition des gaz obtenus (sur l'eau) :

Hydrogène	54,40
Méthane	12,60
Acide carbonique	14,20
Oxyde de carbone	18,80

ce qui donne pour les proportions centésimales relatives :

Hydrogène	81 o/o
Méthane.	19 o/o

3^e Série : coke avec 50 o/o de CaO. — Vapeur d'eau agissant à des températures différentes sur un mélange de 66 g. 6 coke et 33,3 CaO.

Composition des gaz recueillis sur l'eau :

	850°-890°	900°-950°	950°-1000°	1000°-1050°
Hydrogène	56,0	53,0	44,0	40,8
Méthane.	13,0	11,6	13,8	20,0
Acide carbonique. .	25,0	30,0	24,2	18,0
Oxyde de carbone. .	6,0	5,4	18,0	21,2
Vitesse horaire lit. .	7,8	10,8	15,0	22,8

En déduisant CO et CO², on trouve comme compositions centésimales moyennes :

Hydrogène.	77 o/o
Méthane	23 o/o

4^e Série : expériences faites dans les conditions précédentes à d'autres températures. — Tube en fer ou en porcelaine 1 m. de long., 45 mm. de diamètre intérieur, chauff-

fage au four électrique sur 60 centim. de long., température prise au centre du mélange coke-chaux par un couple Le Chatelier.

Composition des gaz recueillis par l'eau :

	760 ⁰ - 800 ⁰	800 ⁰ - 860 ⁰	920 ⁰ - 940 ⁰	940 ⁰ - 1000 ⁰	1000 ⁰ - 1050 ⁰	1050 ⁰	1100 ⁰
H ²	81,0	75,7	59,5	41,8	39,1	56,10	58,9
CH ⁴	14,2	11,7	18,2	16,1	19,2	14,4	13,8
CO ²	4,8	3,2	10,6	19,0	15,0	12,0	12,5
CO	0,0	9,4	11,7	23,1	26,7	26,7	14,8
Vitesse horaire en litres . .	8,4	10,8	7,8	22,0	100,0	100,0	100,0

Déduction faite de Co et de CO², on arrive en moyenne aux proportions centésimales :

Hydrogène	78 0/0
Méthane	22 0/0

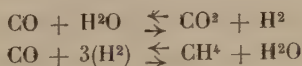
RÉACTION DE CO, CO², H², CH⁴, PURS OU MÉLANGÉS SUR CaO

Pour éclaircir le mécanisme de la formation de CH⁴, j'ai fait agir sur la chaux vers 1000⁰, certains éléments composant du gaz d'eau CO, CO², en présence de vapeur d'eau et de H².

1⁰ *Cas de CO.* — L'oxyde de carbone, pur, humide, après réaction sur CaO à 950⁰-1000⁰ a donné :

Oxyde de carbone	10,3 0/0
Méthane	11,1
Hydrogène. . . .	78,6
Acide carbonique	(absorbé avant analyse)

Il s'est donc produit au contact de la chaux, les réactions :



Ces réactions sont réversibles par une élévation de température.

2° *Cas du gaz d'eau.* — Un gaz initial formé de :

CO.	23,6 o/o
CO ²	9,6
CH ⁴	2,1
H ²	64,7

passant, humide, sur CaO chauffée à 950°, a donné (après absorption de CO² avant analyse) :

Oxyde de carbone . . .	10,4
Méthane	10,3
Hydrogène	79,3

3° *Cas du mélange CO, CO², CH⁴, H².* — Un gaz composé de : CO², 4,5 ; CO, 8,1 ; CH⁴, 10,1 ; H², 77,3, passant humide sur CaO vers 950° a donné (CO² absorbé) :

Oxyde de carbone . . .	5,8 o/o
Méthane	12,6
Hydrogène.	79,6

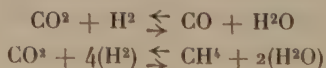
4° *Cas du mélange CO², H².* — Un pareil mélange tend, au bout d'un temps suffisant (état statique), suivant les recherches de Boudouard (*Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, t. XXV, p. 484) vers 950°-1000° :



J'ai constaté qu'un gaz formé de CO² 26 o/o et H² 74 o/o, passant humide sur CaO à 950° donne un gaz ayant, après absorption de CO², la composition suivante :

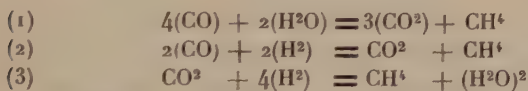
Oxyde de carbone.	10,1 o/o
Méthane.	12,2
Hydrogène	77,7

On déduit de là l'existence des réactions :



CONCLUSIONS

L'origine du méthane dans le gaz d'eau provient des réactions :



La réaction (2) s'effectue directement, en très faibles proportions ainsi que l'a montré M. Armand Gautier.

Dans la préparation du gaz d'eau obtenu avec le coke, les matières minérales et en particulier la chaux du coke interviennent et la quantité de méthane produite augmente dans de grandes proportions.

Au dessous de 800° , la formation de CO^3Ca , est certainement un facteur important de la production de CH^4 .

Au-dessus de la température de décomposition de CO^3Ca , c'est-à-dire au-dessus de 900° , CaO agit catalytiquement, en favorisant les réactions (1), (2), (3).

FORMATION DE CARBURES D'HYDROGÈNE A PARTIR DE L'OXYDE DE CARBONE

Après avoir établi l'origine du méthane dans le gaz d'eau, il m'a paru intéressant de rechercher les rapports directs existant entre l'oxyde de carbone et le méthane.

Berthelot a montré (*Ann. Chim. Phys.* (3), t. XLVI, p. 477) que les hydrates de potassium et de sodium se combinaient à chaud à l'oxyde de carbone en donnant du formiate de potassium ou de sodium.

Merz et Tibirica (*D. ch. G.*, t. X, p. 2117) ont obtenu du formiate de sodium en faisant agir l'oxyde de carbone sur la chaux sodée. Enfin, Merz et Weith (*D. ch. G.*, t. I, pp. 718-880) ont préparé de l'hydrogène par le contact à chaud de l'oxyde de carbone et de l'hydrate de calcium,

En étudiant l'action de l'oxyde de carbone sur la chaux, j'ai constaté qu'il se formait, dans des conditions déterminées, d'importantes proportions de carbures d'hydrogène et notamment de méthane.

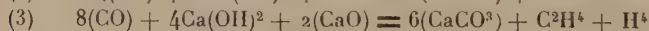
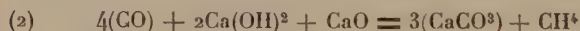
Expériences. — J'ai fait passer un courant d'oxyde de carbone titrant 98,6 CO o/o, au travers d'un tube de porcelaine chauffé sur une grille à analyse ; dans ce tube était placée de la chaux en poudre (CaO , Ca(OH)^2 , ou un mélange de ces deux corps). J'ai déterminé les modifications de composition et de volume subies par le gaz oxyde de carbone admis, après son passage sur la chaux à différentes températures.

On constate que l'oxyde de carbone, passant sur la chaux en poudre, sans contact prolongé, ne subit pas de modification sensible jusque vers 350° . Vers 400° , il fournit une proportion notable de carbures d'hydrogène mélangés à de l'hydrogène. Au-dessus de 400° la proportion de carbures d'hydrogène formés diminue et devient sensiblement nulle vers 600° , tandis que la proportion d'hydrogène augmente.

Trois réactions bien nettes semblent se produire :



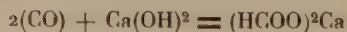
c'est celle qui a été indiquée par Merz et Weith.



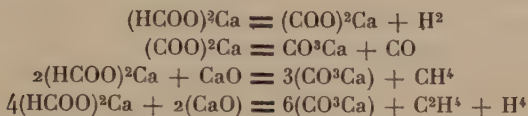
Ces deux réactions sont nouvelles et n'ont pas encore été mentionnées.

Les carbures formés sont constitués surtout par le méthane renfermant de l'éthylène.

Les réactions (2) et (3) proviennent, vraisemblablement, de la décomposition du formiate de calcium, instable à cette température :



Cette décomposition se fait à mesure de la formation suivant :



Cette interprétation se trouve confirmée par l'étude des produits de décomposition du formiate et de l'oxalate de calcium.

Le formiate $(\text{HCOO})^2\text{Ca}$, chauffé, se décompose vers 360° - 370° , en donnant des gaz composés de : CO^2 , 20 o/o ; CO , 27 o/o ; H^2 , 51 o/o ; carbures comptés en CH^4 , 2 o/o.

D'autre part, l'oxalate $(\text{COO})^2\text{Ca}$, restant comme résidu de la décomposition précédente, chauffé à 430° - 440° , laisse un résidu de carbonate et dégage un gaz contenant : CO , 93 o/o ; H^2 , 3 o/o ; CO^2 , 4 o/o.

Enfin, le formiate chauffé avec un excès de chaux donne :

	$(\text{HCOO})^2\text{Ca} + \text{CaO}$ à 330° - 340°	$(\text{HCOO})^2\text{Ca} + 2(\text{CaO})$ à 340°
CO o/o	40	26
H^2	30	42
CO^2	6	0
Carbures comptés en		
CH^4 o/o.	24	32

laissant dans les deux cas un résidu de carbonate et d'oxyde de calcium.

J'ai cherché à réaliser la transformation totale de CO en hydrogène et en carbure d'hydrogène, par des passages successifs de CO sur la chaux ; j'ai obtenu :

	CO	H^2 et carbures d'hydrogène
Gaz initial o/o. . .	98,5	»
1 ^{er} passage o/o. . .	11,5	88,5
2 ^e » o/o. . .	5,20	94,0
3 ^e » o/o. . .	»	99,5

Conclusions. — Les expériences précédentes montrent la possibilité de transformer l'oxyde de carbone en un mélange d'hydrogène et de carbures d'hydrogène par l'action de la chaux.

ACTION DE DIVERS CATALYSEURS POUR LA FORMATION DU MÉTHANE
A PARTIR DE L'OXYDE DE CARBONE ET DE LA VAPEUR D'EAU

Partant de l'idée que la chaux pouvait agir comme catalyseur, j'ai étudié l'action d'autres substances pouvant remplir le même rôle sur l'oxyde de carbone en présence de la vapeur d'eau à différentes températures.

Expériences. — Les substances étudiées comme catalyseurs ont été, des métaux : fer, nickel, cuivre, et des oxydes : silice, alumine, magnésie.

Ces différentes substances étaient placées dans un tube de porcelaine vernissée, chauffé à diverses températures au four électrique ; les températures étaient prises au centre du catalyseur par un couple Le Chatelier, pendant le passage de l'oxyde de carbone. Les gaz ont été analysés avant et après réaction, on a déduit CO^2 des gaz ayant réagi.

I. *Fer.* — 100 g. de paille de fer, vitesse horaire de CO 4 litres, le gaz passait dans de l'eau chauffée à 95° , avant d'être admis dans le tube de réaction.

Composition des gaz (CO^2 déduit) :

	Gaz initial	250°	400°	550°	750°	950°	1000°	1100°	1250°
Oxyde carb. CO . .	99,1	91,7	76,8	91,1	74,4	68,5	80,6	75,4	42,4
Hydrogène H^2 . .	0,9	1,0	15,3	2,0	20,5	20,3	11,8	18,1	50,5
Méthane CH^4 . .	0,0	7,3	7,9	6,9	5,1	11,2	7,6	6,5	7,1

Après refroidissement du tube on a recueilli le fer résiduel, et on l'a attaqué par l'acide chlorhydrique aqueux. Le gaz qui se dégage a la composition suivante :

Hydrogène	97,38
Méthane	1,62

La transformation de CO en CH⁴ paraît donc se faire par l'intermédiaire d'un carbure de fer.

II. *Nickel*. — On a opéré avec 230 g. de nickel en tournure fine, dans les mêmes conditions que pour le fer.

Composition du gaz (CO² déduit) :

	Gaz initial	300°	400°	500°	650°	800°	950°	1100°	1250°
CO	99,1	92,7	86,0	91,4	54,2	40,6	38,7	44,3	44,1
H ²	0,9	1,0	1,5	1,1	39,6	54,7	65,7	49,8	54,9
CH ⁴	0,0	6,3	12,5	7,5	6,2	4,7	5,6	5,9	4,0

III. *Cuivre*. — 88 g. de cuivre en tournure, conditions précédentes :

Composition des gaz (CO² déduit) :

	Gaz initial	500°	600°	700°	850°	1000°
CO	99,1	97,8	95,0	91,5	86,2	73,8
H ²	0,9	1,0	0,3	2,2	9,2	21,8
CH ⁴	0,0	1,2	4,7	6,3	4,6	4,4

IV. *Silice*. — 150 g. silice précipitée, conditions précédentes, vapeur d'eau variable :

	Gaz initial Eau à :	750° 100°	900° 90°	1050° 90°	1250° 95°
CO	99,1	80,7	96,3	90,4	60,1
H ²	0,9	10,9	3,0	6,0	31,6
CH ⁴	0,0	8,4	0,7	3,6	8,3

V. *Alumine*. — Alumine provenant de la calcination de l'hydrate Al³(OH)⁶, vapeur d'eau variable :

	Gaz initial Eau à :	950° 20°	950° 30°	1000° 20°	1200° 20°
CO	99,1	90,3	94,0	91,8	97,20
H ²	0,9	5,9	4,1	5,9	2,20
CH ⁴	0,0	3,8	1,9	2,3	0,60

Après réaction, l'alumine résiduelle ne dégage aucun gaz par contact avec l'eau à la température ordinaire.

VI. *Magnésie*. — 100 g. magnésie calcinée, contenant encore un peu d'eau se dégageant à 900° , CO desséché sur CaCl^2 .

Composition des gaz (CO^2 déduit) :

	Gaz initial	900°	Après plusieurs heures à 900°
CO	99,1	83,1	88,6
H^2	0,9	13,3	4,7
CH^4	0,0	3,6	6,7

Conclusions. — Si, pour chacun des catalyseurs considérés, on choisit la température à laquelle s'est formée la plus grande quantité de méthane, et si on inscrit la proportion d'hydrogène correspondante, on a le tableau suivant :

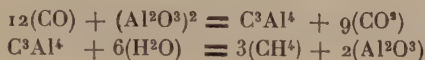
Catalyseur	Température	CH^4	H^2	Total	Proportions centésimales de CH^4
Al^2O^3	950	3,8	5,9	9,7	39,1
MgO	900	6,7	4,7	11,4	58,7
SiO^2	750	8,4	10,9	19,3	43,5
Fe	950	11,2	20,3	31,5	35,5
Ni	400	12,5	1,5	14,0	89,3
Cu	700	6,3	2,2	8,5	74,1

On voit qu'au contact d'un assez grand nombre de corps agissant comme catalyseurs, l'oxyde de carbone en présence de vapeur d'eau se transforme en méthane.

Cette transformation peut se faire par différents mécanismes.

Pour certains des catalyseurs expérimentés, on peut admettre qu'il y a formation intermédiaire de carbures (Fe , Al^2O^3 , SiO^2), que la vapeur d'eau détruirait au fur et à mesure de

leur formation, avec dégagement de CH^4 , par exemple, pour l'alumine, on aurait :



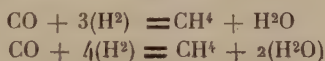
soit en somme :



Il se peut aussi qu'il se forme de l'hydrogène, soit directement, soit par les catalyseurs, suivant :



Cet hydrogène réagirait ensuite par catalyse, ainsi que MM. P. Sabatier et B. Senderens l'ont démontré pour le nickel (*C. R.*, t. CXXXIV, p. 514, 1902), sur l'oxyde de carbone, ou l'acide carbonique suivant :



APPLICATIONS

Déductions techniques. — Les résultats qui viennent d'être résumés permettent de réaliser la préparation synthétique d'un gaz se rapprochant du gaz de houille. Plusieurs variantes techniques peuvent être appliquées :

1^o *En partant du gaz d'eau* : ce gaz étant mis en contact avec la chaux, en présence d'une quantité d'eau convenable, vers 400°, donne un gaz renfermant en moyenne : hydrogène, 85-90 o/o ; méthane, 5-10 o/o ; oxyde de carbone, 0-5 o/o, dont le pouvoir calorifique est d'environ 3.000 calories par mètre cube ;

2^o *A partir du coke* : On fait passer de la vapeur d'eau sur un mélange de coke et de chaux chauffé de 600° à 1000°, en réalisant la réaction :



100 kg. de coke donnent, après séparation de l'acide carbonique, 200-230 m. c. de gaz ayant comme composition : hydrogène, 80-85 o/o ; méthane, 15-20 o/o ; oxyde de carbone, 0-5 o/o et comme pouvoir calorifique 3.500-4.000 Calorics.

3° *A partir de la houille* : On mélange de la houille avec de la chaux ; on distille d'abord à 900°-950° et on recueille 25 m. c. de gaz riche (A) pour 100 kg. de houille. Ce gaz est très riche en carbures d'hydrogène condensé et en ammoniac.

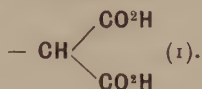
Cette première distillation terminée, on introduit ensuite un courant de vapeur d'eau sans excès sur le coke, maintenu à 900°-1000°. On obtient ainsi (en tout) pour 100 kg. de houille, environ 200 m. c. de gaz (y compris le gaz A) dont la composition (acide carbonique déduit) sera :

Hydrogène, 70-78 o/o ; méthane, 15-20 o/o ; oxyde de carbone, 5-10 o/o.

En réglant convenablement la réaction, l'oxyde de carbone peut être réduit et amené à 0. Les pouvoirs calorifiques, mesurés avec l'appareil Junkers, varient de 4.000 à 4.500 calories.

SYNTHÈSES D'ACIDES MONOBASIQUES OU BIBASIQUES PAR L'ACTION DE L'ACIDE MALONIQUE SUR LES BENZHYDROLS SUBSTITUÉS

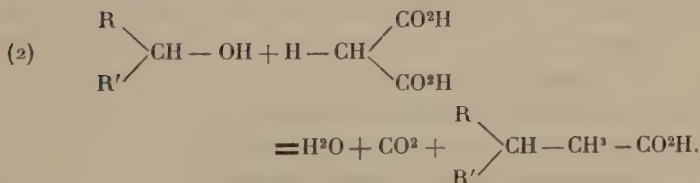
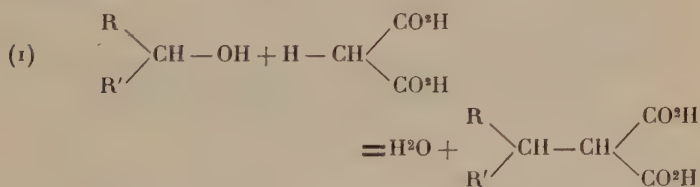
REMPLACEMENT DE L'OXHYDRYLE PAR LES RADICAUX
ÉTHYLOIQUE — $\text{CH}_2\text{CO}^2\text{H}$ OU PROPYLDIOIQUE



Par L. BAILLON ⁽²⁾

7-10-20

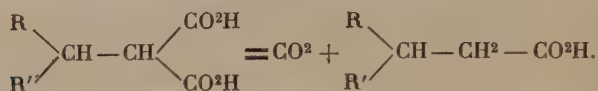
L'action de l'acide malonique sur les benzhydrols substitués étudiés par nous, a lieu suivant l'une ou l'autre des deux équations



⁽¹⁾ Voir R. FOSSE, *Annales de chimie*, 1920, t. XIII, p. 87 et p. 105.

⁽²⁾ Léon BAILLON est mort pour la France en 1918.

De plus on peut transformer par l'action de la chaleur les acides bibasiques en acides monobasiques.



J'ai ainsi isolé une série d'acides monobasiques et d'acides bibasiques.

Les résultats que j'ai recueillis sont rassemblés, dans l'exposé qui va suivre en cinq chapitres.

Ils concernent les acides résultant de l'action de l'acide malonique sur les benzhydrols :

- 1° para-méthoxy substitués dans un noyau ;
- 2° 3-4 diméthoxy substitués ;
- 3° méthylène 3-4 dioxy substitués ;
- 4° para-diméthyl-amino substitués ;
- 5° para-diméthyl-amino substitués dans un noyau et nitro substitués dans l'autre noyau.

CHAPITRE PREMIER

Acides résultant de l'action de l'acide malonique sur les benzhydrols p-méthoxy substitués dans un noyau.

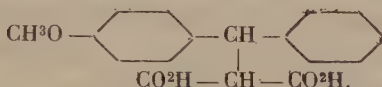
J'ai transformé en acides les quatre p.-méthoxy-benzhydrols :

- 1° le p.-méthoxy-benzhydrol ;
- 2° le p.-méthoxy-phényl-orthotolyl-carbinol ;
- 3° le p.-méthoxy-phényl-paratolyl-carbinol ;
- 4° le méthoxy-phényl- α -naphtyl-carbinol.

Ces alcools ont été préparés à l'aide des composés organomagnésiens de M. Grignard, en faisant réagir l'aldéhyde anisique successivement sur les bromures de magnésium-

phényl-orthotolyl-paratolyl- α -naphtyl. J'ai ainsi obtenu 8 acides.

1. — ACIDE PARA-MÉTHOXY-DIPHÉNYL- β^2 -ISOSUCCINIQUE :



J'ai étudié, en collaboration avec M. Fosse ⁽¹⁾ l'action de l'acide malonique sur le benzhydrol para-méthoxy substitué.

On mélange 10 g. de para-méthoxy-diphényl-carbinol et 12 g. d'acide malonique dans un large tube à essais que l'on porte au bain-marie pendant deux heures. Au bout de quelques minutes on remarque que le mélange fond en donnant un produit pâteux, jaune clair. On l'agite de temps en temps ; peu à peu il s'épaissit et se colore en rouge-brun en même temps que des bulles soulèvent la masse. Finalement la coloration passe au marron rosé. On cesse alors de chauffer.

Pour séparer l'acide formé des impuretés qui peuvent l'accompagner on traite le produit par une lessive de soude chaude puis on jette le tout sur un filtre mouillé qui retient un léger résidu gommeux, jaune-marron.

La solution limpide du sel de sodium décomposée par l'acide chlorhydrique se transforme en un liquide laiteux qui ne tarde pas à laisser déposer des cristaux blancs, en aiguilles. Quand le précipité est bien formé, on l'essore, on le lave à l'eau et on le sèche à l'étuve. On obtient ainsi 12 g. d'acide para-méthoxy-diphényl- β^2 -isosuccinique brut (le rendement théorique serait 13 g. 46).

Ce corps est presque insoluble dans l'éther de pétrole : il se dissout très bien dans l'alcool, la benzine, l'éther. Il est

(1) R. FOSSE et L. BAILLON, *Bull. Soc. Chim.*, 4^e série, t. 1, p. 864.

peu soluble dans l'eau bouillante d'où il cristallise par refroidissement en belles aiguilles brillantes. Après deux cristallisations dans l'eau, ces aiguilles portées à l'étuve à 100-105° pendant une heure deviennent opaques et blanches; elles fondent en se décomposant à partir de 178° sur le bain de mercure. Cette décomposition donne lieu à un dégagement d'anhydride carbonique et à la formation de l'acide para-méthoxy-diphényl- β^2 -propionique.

Titration

Substance : 0 g. 2845; équivalent en SO^4H^2 : 0 g. 09284.
Poids moléculaire : trouvé : 300,3; calculé pour $\text{C}^{17}\text{H}^{16}\text{O}^5$; 300.

Combustion

Substance : 0 g. 1975; CO^2 : 0 g. 4931; H^2O : 0 g. 0961. Soit en centièmes : trouvé : C : 68,09; H : 5,40; calculé pour $\text{C}^{17}\text{H}^{16}\text{O}^5$: C : 68,00; H : 5,33.

Sel d'argent. — Ce corps se présente sous la forme de flocons blancs se rassemblant facilement dans l'eau à chaud et ne brunissant pas par dessiccation.

Substance : 0 g. 2604; argent : 0 g. 1093. Soit en centièmes : trouvé : Ag : 41,97; calculé pour $\text{C}^{17}\text{H}^{14}\text{O}^5\text{Ag}^2$: 42,02.

Sel de sodium. — On dissout, d'une part, 6 g. d'acide para-méthoxy-diphényl- β^2 -isosuccinique cristallisé de l'eau bouillante dans 30 ou 40 cm^3 d'alcool absolu. On dissout, d'autre part, 1 g. de sodium dans 25 à 30 cm^3 d'alcool absolu et on mélange les deux solutions.

On a aussitôt un abondant précipité cristallisé. On le filtre à la trompe et on le lave à l'alcool. Ce corps est très peu soluble dans l'alcool, même bouillant. Il se dissout très bien dans un mélange chaud d'alcool et d'eau distillée et cristallise par refroidissement.

Après deux cristallisations, on obtient de beaux cristaux blancs, en aiguilles microscopiques, de sel de sodium.

Substance : 0 g. 3893 ; SO^4Na^2 : 0 g. 1566. Soit en centièmes : trouvé : Na : 13,03 ; calculé pour $\text{C}^{17}\text{H}^{14}\text{O}^5\text{Na}^2$: 13,37.

Sel de calcium. — Cristaux blancs, brillants, peu solubles dans l'eau bouillante.

Substance : 0 g. 3145 ; SO^4Ca : 0 g. 1218. Soit en centièmes : trouvé : Ca : 11,49 ; calculé pour $\text{C}^{17}\text{H}^{14}\text{O}^5\text{Ca}$: 11,83.

Sel de baryum. — Cristaux blancs, microscopiques, peu solubles dans l'eau bouillante.

Substance : 0 g. 3583 ; SO^4Ba : 0 g. 1909. Soit en centièmes : trouvé : Ba : 31,32 ; calculé pour $\text{C}^{17}\text{H}^{14}\text{O}^5\text{Ba}$: 31,49.

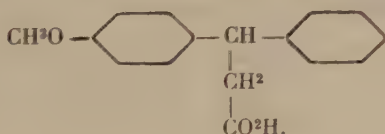
Sel de magnésium.

Substance : 0 g. 3534 ; Mg : 0 g. 0450. Soit en centièmes : trouvé : Mg : 7,64 ; calculé pour $\text{C}^{17}\text{H}^{14}\text{O}^5\text{Mg}$: 7,45.

Sel de plomb. — Ce sel est presque insoluble dans l'eau bouillante.

Substance : 0 g. 3859 ; SO^4Pb : 0 g. 2275. Soit en centièmes : trouvé : Pb : 40,27 ; calculé pour $\text{C}^{17}\text{H}^{14}\text{O}^5\text{Pb}$: 40,99.

2. — ACIDE PARA-MÉTHOXY-DIPHÉNYL- β^2 -PROPIO-NIQUE :



Cet acide a été obtenu directement par M. Fosse ⁽¹⁾ en chauffant, dans un bain d'acide sulfurique, à 130°-150° pen-

(1) R. FOSSE. *C. R. de l'Ac. des Sc.*, décembre 1905, p. 614.

dant une heure un mélange d'acide malonique et de para-méthoxy diphenyl-carbinol.

Je l'ai reproduit en décarboxylant l'acide para-méthoxy-diphényl- β^2 -isosuccinique. 3 g. de ce dernier acide sont chauffés, pendant un quart d'heure, à 180^0 - 200^0 dans un bain d'acide sulfurique.

Le produit fond en donnant de l'anhydride carbonique et une substance vitreuse, incolore, soluble dans l'alcool et dans la benzine, insoluble dans l'éther de pétrole; on la dissout dans un mélange de benzine et d'éther de pétrole, à chaud. La solution cristallise par refroidissement. Après deux cristallisations on a de petits prismes blancs fondant à 123 - 125^0 en tube étroit.

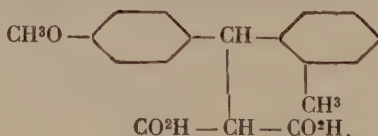
Titrage

Substance : 0 g. 2974; équivalent en SO^4H^2 : 0 gr. 05685.
Poids moléculaire : trouvé : 256,3; calculé pour $\text{C}^{16}\text{H}^{16}\text{O}^3$: 256.

Sel d'argent.

Substance : 0 g. 2724; argent : 0 g. 0805. Soit en centièmes : trouvé : Ag : 29,55; calculé pour $\text{C}^{16}\text{H}^{15}\text{O}^3\text{Ag}$: 29,75.

3. — ACIDE PARA-MÉTHOXY-PHÉNYL-ORTHOTOLYL- β^2 -ISOSUCCINIQUE:



On chauffe au bain-marie 15 grammes de para-méthoxy-phényl-orthotolyl-carbinol et 15 g. d'acide malonique. Le mélange fond peu à peu en prenant une coloration qui va du jaune clair au marron foncé, au bout d'une heure et demie on

ajoute à la masse sirupeuse, qui a été fréquemment remuée, de l'eau puis de la soude. On filtre la solution; le résidu est épuisé par un nouveau traitement à l'eau et à la soude et la seconde solution obtenue est réunie à la première.

Par addition d'acide chlorhydrique, il se forme un précipité huileux très légèrement coloré en jaune. On abandonne la liqueur pendant vingt-quatre heures et on recueille le précipité qui a cristallisé par refroidissement.

Ce corps est très soluble dans l'alcool et dans l'éther; il se dissout difficilement dans la benzine et est presque insoluble dans l'éther de pétrole. Après deux cristallisations dans la benzine additionnée de quelques gouttes d'alcool on a de petits cristaux blancs d'acide para-méthoxy-phényl-orthotolyl- β^2 -isosuccinique fondant avec décomposition à partir de 191° sur le bain de mercure: il se produit de l'anhydride carbonique et de l'acide para-méthoxy-phényl-orthotolyl- β^2 -propionique.

Titration.

Substance: 0 g. 3544; équivalent en SO^4H^2 : 0 g. 1106.
Poids moléculaire: trouvé: 314; calculé pour $\text{C}^{18}\text{H}^{18}\text{O}^5$ 314.

Combustion.

Substance: 0 g. 1874; CO^2 : 0 g. 4706; H^2O : 0 g. 0971.
Soit en centièmes: trouvé: C: 68,48; H: 5,75; calculé pour $\text{C}^{18}\text{H}^{18}\text{O}^5$: C: 68,78; H: 5,73.

Sel d'argent. — Obtenu sous forme de flocons blancs.

Substance: 0 g. 3152; argent: 0 g. 1282. Soit en centièmes: trouvé: Ag: 40,67; calculé pour $\text{C}^{18}\text{H}^{16}\text{O}^5\text{Ag}^2$ 40,90.

Sel de sodium. — Beaux cristaux blancs, brillants, perdant leur éclat à l'étuve.

Substance: 0 g. 2744; SO^4Na^2 : 0 g. 1075. Soit en centièmes: trouvé: Na: 12,69; calculé pour $\text{C}^{18}\text{H}^{16}\text{O}^5\text{Na}^2$: 12,84.

Sel de calcium. — Petits cristaux blancs.

Substance : 0 g. 3448 ; SO^4Ca : 0 g. 1291. Soit en centièmes : trouvé : Ca : 11,01 ; calculé pour $\text{C}^{18}\text{H}^{16}\text{O}^5\text{Ca}$: 11,36.

Sel de baryum. — Petits cristaux blancs.

Substance : 0 g. 2888 ; SO^4Ba : 0 g. 1483. Soit en centièmes : trouvé : Ba : 30,19 ; calculé pour $\text{C}^{18}\text{H}^{16}\text{O}^5\text{Ba}$: 30,51.

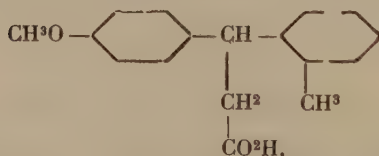
Sel de magnésium. — Aiguilles brillantes.

Substance : 0 g. 3082 ; Mg 0 : 0 g. 0357. Soit en centièmes : trouvé : Mg : 6,95 ; calculé pour $\text{C}^{18}\text{H}^{16}\text{O}^5\text{Mg}$: 7,14.

Sel de plomb.

Substance : 0 g. 2674 ; SO^4Pb : 0 g. 1545. Soit en centièmes : trouvé : Pb : 39,47 ; calculé pour $\text{C}^{18}\text{H}^{16}\text{O}^5\text{Pb}$: 39,88.

4. — ACIDE PARA-MÉTHOXY-PHÉNYL-ORTHOTOLYL-
 β^2 -PROPIONIQUE :



5 g. de para-méthoxy-phényl-orthotolyl-carbinol et 5 g. d'acide malonique sont chauffés au bain d'acide sulfurique à 150°-180°. En fondant et en prenant une coloration brune la masse produit un abondant dégagement d'anhydride carbonique. Au bout d'une heure on la traite par une lessive de soude chaude et on décompose la solution sodique filtrée par l'acide chlorhydrique, qui abandonne des flocons blancs (rendement : 5 g.).

Ce composé est très soluble dans l'alcool et la benzine ;

presque insoluble dans l'éther de pétrole. Après deux cristallisations, dans un mélange de benzine et d'éther de pétrole, il se présente sous forme de gros cristaux incolores, fondant à 101° - 102° en tube étroit.

Je l'ai également isolé en décomposant par la chaleur l'acide para-méthoxy-phényl-orthotolyl- β^2 -isosuccinique. 3 g. de ce dernier corps chauffés pendant vingt minutes à 180° - 210° fondent en dégageant de l'anhydride carbonique et en laissant une substance vitreuse incolore qui cristallisée, est identique à l'acide obtenu par la première méthode.

Titrage.

Substance : 0 g. 3112 ; équivalent en SO^4H^2 : 0 g. 0565.
Poids moléculaire : trouvé : 269,8 ; calculé pour $\text{C}^{17}\text{H}^{18}\text{O}^3$: 270.

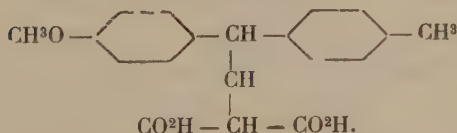
Combustion.

Substance : 0 g. 1803 ; CO^2 : 0 g. 4979 ; H^2O : 0 g. 1091.
Soit en centièmes : trouvé : C : 75,31 ; H : 6,72 ; calculé pour $\text{C}^{17}\text{H}^{18}\text{O}^3$; C : 75,55 ; H : 6,66.

Sel d'argent. — Précipité blanc, floconneux.

Substance : 0 g. 3008 ; argent : 0 g. 0858. Soit en centièmes : trouvé : Ag : 28,52 ; calculé pour $\text{C}^{17}\text{H}^{17}\text{O}^3\text{Ag}$: 28,64.

5. — ACIDE PARA-MÉTHOXY-PHÉNYL-PARATOLYL- β^2 -ISOSUCCINIQUE.



On chauffe au bain-marie un mélange de 10 g. de para-méthoxy-phényl-paratolyl-carbinol et de 10 g. d'acide maloni-

que. Le carbinol fond en se colorant légèrement en jaune. On agite fréquemment pour que le mélange soit bien intime; quelques bulles se forment et la coloration se fonce. Au bout d'une heure un quart la masse maron brun est traitée par la soude et l'eau à chaud. La solution sodique décomposée par l'acide chlorhydrique donne un précipité blanc, pulvérulent, qui essoré, lavé, séché, pèse 9 g. 50 : c'est l'acide paraméthoxy-phényl-paratolyl- β^2 -isosuccinique (Rendement théorique : 13 g. 7).

Ce corps est soluble dans l'éther, insoluble dans l'éther de pétrole, très soluble dans l'alcool chaud, peu soluble dans l'alcool froid. Dissous dans l'alcool absolu bouillant il se prend en une masse cristalline par refroidissement. Après une seconde cristallisation dans le même dissolvant on a de très petites aiguilles blanches, fondant à partir de 195^0 sur le bain de mercure en dégageant de l'anhydride carbonique et en produisant l'acide para-méthoxy-phényl-paratolyl- β^2 -propionique.

Titration.

Substance : 0 g. 3235 ; équivalent en SO^4H^2 : 0 g. 1006 ; poids moléculaire : trouvé : 315,1 ; calculé pour $\text{C}^{18}\text{H}^{18}\text{O}^5$: 314.

Combustion.

Substance : 0 g. 1993 ; Co^2 : 0 g. 4783 ; H^2O : 0 g. 1080. Soit en centièmes : trouvé : C : 68,54 ; H : 6,30 ; calculé pour $\text{C}^{18}\text{H}^{18}\text{O}^5$; C : 68,78 ; H : 5,73.

Sel d'argent. — Précipité blanc, pulvérulent.

Substance : 0 g. 4123 ; argent : 0 g. 1678. Soit en centièmes : trouvé : Ag : 40,69 ; calculé pour $\text{C}^{18}\text{H}^{16}\text{O}^5\text{Ag}^2$: 40,90.

Sel de sodium.

Substance : 0 g. 3082 ; SO^4Na^2 : 0 g. 1201. Soit en cen-

tièmes : trouvé : Na : 12,63 ; calculé pour $C^{18}H^{16}O^5Na^2$: 12,84.

Sel de calcium.

Substance : 0 g. 3506 ; SO^2Ca : 0 g. 1335. Soit en centièmes : trouvé : Ca : 11,19 ; calculé pour $C^{18}H^{16}O^5Ca$: 11,36.

Sel de baryum. — Précipité blanc, cristallisé.

Substance : 0 g. 2820 ; SO^4Ba : 0 g. 1440. Soit en centièmes : trouvé : Ba : 30,02 ; calculé pour $C^{18}H^{16}O^5Ba$: 30,51.

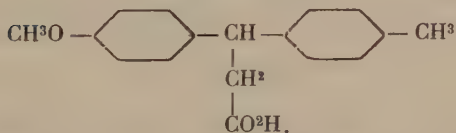
Sel de magnésium. — Fines aiguilles brillantes.

Substance : 0 g. 3012 ; MgO : 0 g. 0351. Soit en centièmes : trouvé : Mg : 6,99 ; calculé pour $C^{18}H^{16}O^5Mg$: 7,14.

Sel de plomb. — Flocons blancs, presque insolubles dans l'eau.

Substance : 0 g. 2902 ; SO^4Pb : 0 g. 1681. Soit en centièmes : trouvé : Pb : 39,57 ; calculé pour $C^{18}H^{16}O^5Pb$: 39,88.

6. — ACIDE PARA-MÉTHOXY-PHÉNYL-PARATOLYL-
 β^2 -PROPIONIQUE.



Pour préparer cet acide j'ai chauffé à 160^0 - 198^0 , pendant une heure et demie, un mélange de 4 g. de para-méthoxy-phényl-paratolyl-carbinol et de 4 g. d'acide malonique. Si la température ne dépasse pas 145^0 on obtient l'acide bibasique

et non pas l'acide monobasique. Lorsqu'il ne se dégage plus d'anhydride carbonique, et que la coloration est devenue marron foncé, on traite le produit de la réaction par la soude et l'eau à chaud. La solution sodique filtrée et acidulée par l'acide chlorhydrique donne un précipité blanc d'acide para-méthoxy-phényl-paratolyl- β^2 -propionique pesant 4 g.

Il est soluble dans l'alcool et la benzine, insoluble dans l'éther de pétrole. Après trois cristallisations dans la benzine il se présente sous forme d'aiguilles brillantes, transparentes se disposant pendant la cristallisation comme les rayons d'un cercle. Il fond à 140° - 142° en tube étroit.

Ce corps a été également reproduit par décarboxylation de l'acide para-méthoxy-phényl-paratolyl- β^2 -isosuccinique. 2 g. de ce dernier corps ont été chauffés à 180° - 210° pendant quelques minutes jusqu'à ce que la fusion soit complète et que le dégagement d'anhydride carbonique ait cessé. La masse vitreuse, incolore, résultant de cette opération dissoute dans la benzine chaude donne par refroidissement des cristaux d'acide paraméthoxy-phényl-paratolyl- β^2 -propionique.

Titration.

Substance : 0 g. 2872 ; équivalent en So^4H^2 : 0 g. 05235.
Poids moléculaire : trouvé : 268,8 ; calculé pour $\text{C}^{17}\text{H}^{18}\text{O}^3$: 270.

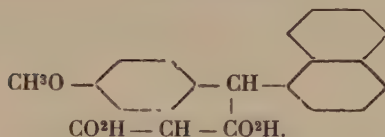
Combustion.

Substance : 0 g. 1703 ; Co^2 : 0 g. 4700 ; H^2O : 0 g. 1051.
Soit en centièmes : trouvé : C : 75,26 ; H : 6,85 ; calculé pour $\text{C}^{17}\text{H}^{18}\text{O}^3$: C : 75,55 ; H : 6,66.

Sel d'argent. — Ce dérivé a été obtenu sous forme d'un précipité gélatineux se rassemblant en flocons blancs dans l'eau chaude.

Substance : 0 g. 2888 ; argent : 0 g. 0818. Soit en centièmes : trouvé : Ag : 28,32 ; calculé pour $\text{C}^{17}\text{H}^{17}\text{O}^3\text{Ag}$: 28,38.

7. — ACIDE PARA-MÉTHOXY-PHÉNYL α NAPHTHYL-
 β^2 -ISOSUCCINIQUE.



Il est très soluble dans l'alcool; il se dissout également dans l'éther; il est peu soluble dans la benzine et l'éther de pétrole. Lorsqu'on le fait cristalliser plusieurs fois, dans un mélange d'éther anhydre et d'éther de pétrole, on a de jolis prismes blancs, brillants, enchevêtrés. Séchés dans le vide, pendant quarante-huit heures, ces prismes, projetés sur le bain de mercure à 95° , fondent vers 100° , puis se solidifient pour fondre à nouveau en dégageant de l'anhydride carbonique à partir de 146° . Si on porte le corps à l'étuve à 95° , jusqu'à poids constant, il devient blanc mat et ne fond qu'à partir de 146° .

Titration.

Substance : 0 g. 3179; équivalent en SO_4H^2 : 0 g. 08892;
 M trouvé : 350,3; calculé : 350.

Combustion.

Substance : 0,2116 : CO_2 0,5562; H_2O : 0,100; trouvé : C :
 71,68; H : 5,25; calculé pour $\text{C}^{21}\text{H}^{18}\text{O}^5$; C : 72,00; H : 5,14.

Sel d'argent. — Blanc, floconneux.

Substance : 0 g. 2640; argent : 0 g. 1008. Soit en cen-
 tièmes : trouvé : Ag : 38,18; calculé pour $\text{C}^{21}\text{H}^{16}\text{O}^5\text{Ag}^2$:
 38,29.

Sel de sodium. — Paillettes argentées.

Substance : 0 g. 3272; SO_4Na^2 : 0 g. 1187. Soit en cen-

tièmes : trouvé : Na : 11,75 ; calculé pour $C^{21}H^{16}O^5Na^2$: 11,67.

Sel de calcium. — Cristaux blancs microscopiques.

Substance : 0 g. 3417 ; SO^4Ca : 0 g. 1225. Soit en centièmes : trouvé : Ca : 10,54 ; calculé pour $C^{21}H^{16}O^5Ca$: 10,30.

Sel de baryum. — Petits cristaux blancs.

Substance : 0 g. 3290 ; SO^4Ba : 0 g. 1580. Soit en centièmes : trouvé : Ba : 28,23 ; calculé pour $C^{21}H^{16}O^5Ba$: 28,24.

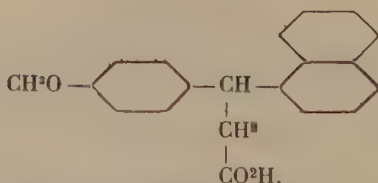
Sel de magnésium. — Petites aiguilles blanches.

Substance : 0 g. 3230 ; MgO : 0,0337. Soit en centièmes : trouvé : Mg : 6,26 ; calculé pour $C^{21}H^{16}O^5Mg$: 6,45.

Sel de plomb.

Substance ; 0 g. 3007 ; SO^4Pb ; 0 g. 1625. Soit en centièmes : trouvé : Pb : 36,91 ; calculé pour $C^{21}H^{16}O^5Pb$: 37,29.

8. — ACIDE PARA-MÉTHOXY-PHÉNYL- α -NAPHTYL-
 β^2 -PROPIONIQUE.



Cet acide a été obtenu par M. Fosse ⁽¹⁾ en chauffant dans un bain de vaseline à 115°-130° un mélange de para-méthoxyphényl- α -naphthyl-carbinol et d'acide malonique.

Je l'ai reproduit en décarboxylant l'acide para-méthoxy-

phényl- α -naphtyl β^2 -isosuccinique à 180° . Le produit est une masse vitreuse, incolore, soluble dans l'alcool et dans la benzine. Après deux cristallisations, dans un mélange de benzine et d'éther de pétrole, on obtient des aiguilles blanches fondant à 116° - 117° . C'est l'acide para-méthoxy-phényl- α -naphtyl- β^2 -propionique.

Titrage.

Substance : 0 g. 4566 ; équivalent en SO^4H^2 : 0 g. 0732.
Poids moléculaire : trouvé : 305,6 ; calculé pour $\text{C}^{20}\text{H}^{18}\text{O}^3$: 306.

Sel d'argent. — Précipité blanc, floconneux.

Substance : 0 g. 3547 ; argent : 0 g. 0917. Soit en centièmes : trouvé : Ag : 25,85 ; calculé pour $\text{C}^{20}\text{H}^{17}\text{O}^3\text{Ag}$: 26,15.

CHAPITRE II

Acides résultant de l'action de l'acide malonique sur les benzhydrols 3-4 diméthoxy-substitués dans un noyau.

J'ai condensé l'acide malonique avec quatre hydrols diméthoxy-substitués dans un noyau :

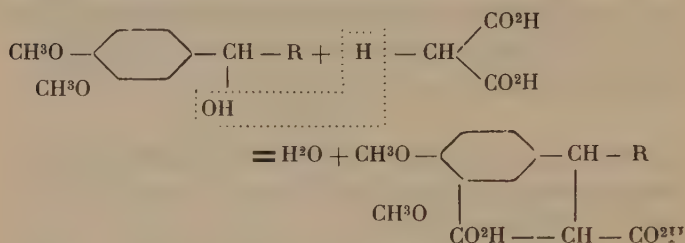
- 1° Le 3-4 diméthoxy-diphényl-carbinol.
- 2° Le 3-4 diméthoxy-phényl-orthotolyl-carbinol ;
- 3° Le 3-4 diméthoxy-phényl-paratolyl-carbinol ;
- 4° Le 3-4 diméthoxy-phényl- α -naphtyl-carbinol ;

Ces carbinols résultent de l'action de la méthylvanilline successivement sur les bromures de magnésium-phényl ; -orthotolyl ; -paratolyl ; - α -naphtyl.

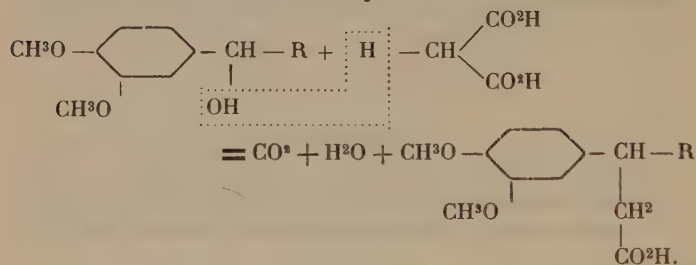
J'ai préparé la méthyl-vanilline en traitant une solution aqueuse de vanilline sodée par le sulfate de méthyle et en purifiant le produit obtenu par distillation.

Lorsqu'on fait la réaction malonique au bain-marie, il y a

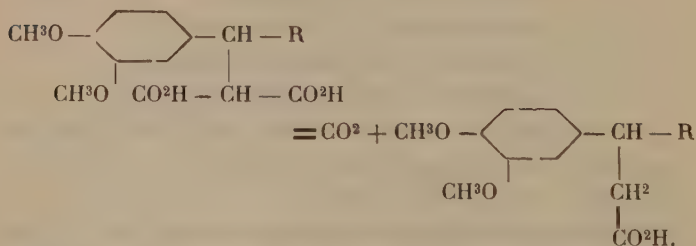
élimination d'une molécule d'eau entre l'oxhydryle du carbinol et un atome d'hydrogène méthylénique de l'acide malonique; il se forme un acide bibasique :



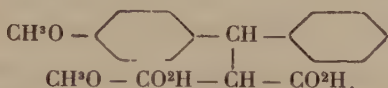
Si on opère à température plus élevée-entre 130°-et 190°-il y a en outre perte d'une molécule d'anhydride carbonique et formation d'un acide monobasique :



Quand on fait fondre l'acide bibasique il abandonne une molécule d'anhydride carbonique et l'acide monobasique correspondant prend naissance :



J'ai donc obtenu huit acides, décrits ci-dessous, dont la formation répond à l'une ou l'autre des trois équations précédentes.

1. — ACIDE 3-4 DIMÉTHOXY-DIPHÉNYL- β^2 -ISOSUCCINIQUE.

10 g. de 3-4 diméthoxy-diphényl-carbinol et 10 g. d'acide malonique, chauffés au bain-marie, pendant une heure et demie, donnent 7 g. d'acide 3-4 diméthoxy-diphényl β^2 -isosuccinique. Ce corps est très soluble dans l'éther et dans l'alcool. Il est peu soluble dans la benzine et ne se dissout pas dans l'éther de pétrole. Par cristallisation, dans la benzine additionnée de quelques gouttes d'éther anhydre, on a de beaux cristaux blancs, très brillants, fondant, en dégageant de l'anhydride carbonique et en produisant l'acide monobasique correspondant, à partir de 165^0 sur le bain de mercure.

Titration.

Substance : 0 g. 2590 ; équivalent en SO^4H^2 : 0 g. 07692.
Poids moléculaire : trouvé : 329,9 ; calculé pour $\text{C}^{18}\text{H}^{18}\text{O}^6$: 330.

Combustion.

Substance : 0 g. 2117 ; CO^2 : 0 g. 5063 ; H^2O : 0 g. 1076.
Soit en centièmes : trouvé : C : 65,22 ; H : 5,64 ; calculé pour $\text{C}^{18}\text{H}^{18}\text{O}^6$: C 65,45 ; H : 5,45.

Sel d'argent. — Précipité blanc se teintant en marron rosé sous l'action de la lumière.

Substance : 0 g. 1986 ; argent : 0 g. 0781. Soit en centièmes : trouvé : Ag : 39,22 ; calculé pour $\text{C}^{18}\text{H}^{16}\text{O}^6\text{Ag}^2$: 39,70.

Sel de sodium. — Cristaux brillants.

Substance : 0 g. 2915 ; SO^4Na^2 : 0 g. 1098. Soit en cen-

tièmes : trouvé : Na : 12,20 ; calculé pour $C^{18}H^{16}O^4Na^2$: 12,29.

Sel de calcium. — Petits cristaux blancs.

Substance : 0 g. 3111 ; SO^4Ca : 0 g. 1130. Soit en centièmes : trouvé : Ca : 10,68 ; calculé pour $C^{18}H^{16}O^6Ca$: 10,95.

Sel de baryum. — Cristaux blancs.

Substance : 0 g. 2883 ; SO^4Ba : 0 g. 1425. Soit en centièmes : trouvé : Ba : 29,06 ; calculé pour $C^{18}H^{16}O^6Ba$: 29,46.

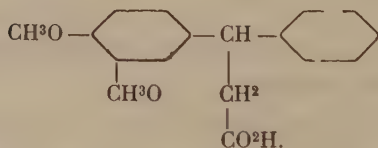
Sel de magnésium. — Aiguilles blanches.

Substance : 0 g. 3514 ; $Mg O$: 0 g. 402 ; Soit en centièmes : trouvé : Mg : 6,86 ; calculé pour $C^{18}H^{16}O^6Mg$: 6,81.

Sel de plomb.

Substance : 0 g. 2714 ; SO^4Pb : 0 g. 1516. Soit en centièmes : trouvé : Pb : 38,16 ; calculé pour $C^{18}H^{16}O^6Pb$: 38,69.

2. — ACIDE 3-4 DIMÉTHOXY-DIPHÉNYL- β^2 -PROPIONIQUE.



En chauffant au bain sulfurique à 160^0 - 190^0 un mélange de 13 g. de 3-4 diméthoxy-diphényl-carbinol et 13 g. d'acide malonique, pendant une heure un quart, on obtient 11 g. 5 d'acide 3-4 diméthoxy-diphényl- β^2 -propionique.

Cecomposé est soluble dans l'alcool, la benzine et l'éther; il est peu soluble dans l'éther de pétrole. Cristallisé trois fois dans un mélange d'éther anhydre et d'éther de pétrole, il se présente sous forme de prismes incolores, devenant blancs à la dessiccation et fondant en tube étroit, à 109° - 111° .

J'ai également obtenu ce corps en fondant à 160° - 180° 3 g. d'acide 3-4 diméthoxy-diphényl- β^2 -isosuccinique dans un tube à essais.

Titration.

Substance : 0 g. 3050; équivalent en SO^4H^2 : 0 g. 0524.
Poids moléculaire : trouvé : 285,2 : calculé pour $\text{C}^{17}\text{H}^{18}\text{O}^4$: 286.

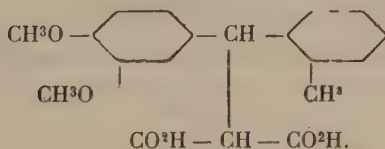
Combustion.

Substance : 0 g. 2561; CO^2 : 0 g. 6676; H^2O : 0 g. 1469.
Soit en centièmes : trouvé : C : 71,09; H : 6,37; calculé pour $\text{C}^{17}\text{H}^{18}\text{O}^4$: C : 71,32; H : 6,29.

Sel d'argent. — Précipité floconneux, blanc.

Substance : 0 g. 3180; argent : 0 g. 0867. Soit en centièmes : trouvé : Ag : 27,26; calculé pour $\text{C}^{17}\text{H}^{17}\text{O}^4\text{Ag}$: 27,48.

3. — ACIDE 3-4 DIMÉTHOXY-PHÉNYL-ORTHOTOLYL- β^2 -ISOSUCCINIQUE.



Ce corps est très soluble dans l'alcool; il se dissout un peu dans l'éther; il est très peu soluble dans la benzine et

l'éther de pétrole. Je l'ai obtenu cristallisé en le dissolvant, à chaud, dans un mélange de benzine et d'acide acétique. Après deux cristallisations, dans le même dissolvant, il se présente sous forme de petites aiguilles blanches, fondant, en dégageant de l'anhydride carbonique et en donnant de l'acide 3-4 diméthoxy-phényl-orthotolyl- β^2 -propionique, à partir de 177^0 sur le bain de mercure.

Titration.

Substance : 0 g. 2817 ; équivalent en SO^4H^2 ; 0 g. 07998 ; poids moléculaire : trouvé : 345,1 ; calculé pour $\text{C}^{19}\text{H}^{20}\text{O}^6$: 344.

Combustion.

Substance : 0 g. 2113 ; CO^2 : 0 g. 5118 ; H^2O : 0 g. 1124. Soit en centièmes : trouvé : C : 66,05 ; H : 5,91 ; calculé pour $\text{C}^{19}\text{H}^{20}\text{O}^6$; C : 66,27 ; H : 5,81.

Sel d'argent. — Précipité blanc, floconneux.

Substance : 0 g. 2478 ; argent : 0 g. 0953. Soit en centièmes : trouvé : Ag : 38,45 ; calculé pour $\text{C}^{19}\text{H}^{18}\text{O}^6\text{Ag}^2$: 38,70.

Sel de sodium.

Substance : 0 g. 2885 ; SO^4Na^2 : 0 g. 1037. Soit en centièmes : trouvé : Na : 11,64 ; calculé pour $\text{C}^{19}\text{H}^{18}\text{O}^6\text{Na}^2$: 11,85.

Sel de calcium. — Aiguilles blanches.

Substance : 0 g. 2845 ; SO^4Ca : 0 g. 0997. Soit en centièmes : trouvé : Ca : 10,30 ; calculé pour $\text{C}^{19}\text{H}^{18}\text{O}^6\text{Ca}$: 10,47.

Sel de baryum.

Substance : 0 g. 2905 ; SO^4Ba : 0 g. 1397. Soit en cen-

tièmes : trouvé : Ba : 28,27; calculé pour $C^{19}H^{18}O^6Ba$: 28,60.

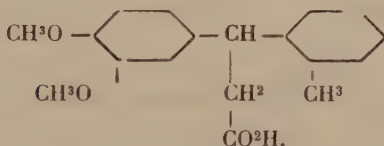
Sel de magnésium. — Petits cristaux blancs.

Substance : 0 g. 3317; MgO : 0 g. 0351. Soit en centièmes : trouvé : Mg : 6,34; calculé pour $C^{19}H^{18}O^6Mg$: 6,55.

Sel de plomb. — Blanc floconneux.

Substance : 0 g. 2917; SO^4Pb : 0 g. 1594. Soit en centièmes : trouvé : Pb : 37,33; calculé pour $C^{19}H^{18}O^6Pb$: 37,70.

4. — ACIDE 3-4 DIMÉTHOXY-PHÉNYL-ORTHOTOLYL-
 β^2 -PROPIONIQUE.



Cet acide est soluble dans l'alcool et la benzine. Dissous dans un mélange chaud de benzine et d'éther de pétrole il cristallise par refroidissement en gros prismes incolores. Après deux cristallisations il fond, en tube étroit, à 113^0-114^0 .

J'ai également isolé ce corps en décomposant l'acide 3-4 diméthoxy-phényl-orthotolyl- β^2 -isosuccinique. 2 g. de ce dernier corps fondus dans un bain d'acide sulfurique à 180^0-200^0 dégagent de l'anhydride carbonique. Au bout d'un quart d'heure la réaction est complète et le liquide incolore qui reste, dissous dans l'alcool absolu bouillant, cristallise par refroidissement en prismes identiques aux précédents.

Titrage.

Substance : 0 g. 3112; équivalent en SO^4H^2 : 0 g. 05084; poids moléculaire : trouvé : 299,2; calculé pour $C^{18}H^{20}O^4$: 300.

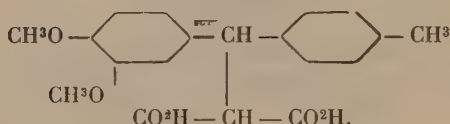
Combustion.

Substance : 0 g. 1971 ; CO^2 : 0 g. 5182 ; H^2O : 0 g. 1232.
 Soit en centièmes : trouvé : C : 71,70 ; H : 6,94 ; calculé pour $\text{C}^{18}\text{H}^{20}\text{O}^4$: C : 72,00 ; H : 6,66.

Sel d'argent.

Substance : 0 g. 2787 ; argent : 0 g. 0735. Soit en centièmes : trouvé : Ag : 26,37 ; calculé pour $\text{C}^{18}\text{H}^{19}\text{O}^4\text{Ag}$: 26,53.

5. — ACIDE 3-4 DIMÉTHOXY-PHÉNYL-PARATOLYL-
 β^2 -ISOSUCCINIQUE :



Ce corps est soluble dans l'alcool et dans l'éther ; il est presque insoluble dans l'éther de pétrole. Pour l'obtenir cristallisé on le dissout dans de l'éther anhydre additionné de quelques gouttes d'alcool absolu. Après deux cristallisations on a de petites aiguilles soyeuses, blanches, enchevêtrées. Elles fondent à partir de 185° sur le bain de mercure, en dégageant de l'anhydride carbonique et en produisant l'acide 3-4 diméthoxy-phényl-paratolyl- β^2 -propionique.

Titrage.

Substance : 0 g. 3000 ; équivalent en SO^4H^2 : 0 g. 0851 ; poids moléculaire : trouvé : 345,4 ; calculé pour $\text{C}^{19}\text{H}^{20}\text{O}^6$: 344.

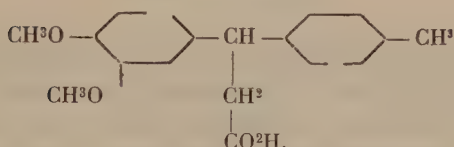
Combustion.

Substance : 0 g. 2301 ; CO^2 : 0 g. 5563 ; H^2O : 0 g. 1212.
 Soit en centièmes : trouvé : C : 65,93 ; H : 5,85 ; calculé pour $\text{C}^{19}\text{H}^{20}\text{O}^6$: C : 66,27 ; H : 5,81.

Sel d'argent. — Précipité blanc floconneux se teintant légèrement en marron rosé sous l'action de la lumière.

Substance : 0 g. 2270 ; argent : 0 g. 0871. Soit en centièmes : trouvé : Ag : 38,37 ; calculé pour $C^{19}H^{18}O^6Ag^2$: 38,70.

6. — ACIDE 3-4 DIMÉTHOXY-PHÉNYL-PARATOLYL-
 β^2 -PROPIONIQUE.



Cet acide est soluble dans l'alcool et dans la benzine. Il ne se dissout pas dans l'éther de pétrole. On le fait cristalliser deux fois dans un mélange de benzine et d'éther de pétrole et l'on obtient de petites aiguilles blanches, soyeuses, enchevêtrées, fondant à 135° - 136° en tube étroit.

J'ai également préparé cet acide en chauffant à 190° - 200° pendant quelques minutes 2 g. d'acide 3-4 diméthoxy-phényl-paratolyl- β^2 -isosuccinique qui, à cette température, fond en perdant une molécule d'anhydride carbonique et en donnant un liquide incolore qui n'est autre que l'acide monobasique correspondant.

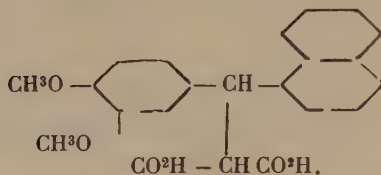
Titration.

Substance : 0 g. 3571 ; équivalent en SO^4H^2 : 0 g. 05848 ; poids moléculaire : trouvé : 299,2 ; calculé pour $C^{18}H^{20}O^4$: 300.

Combustion.

Substance : 0 g. 2384 ; CO^2 : 0 g. 6276 ; H^2O : 0 g. 1431. Soit en centièmes : trouvé : C : 71,79 ; H : 6,66 ; calculé pour $C^{18}H^{20}O^4$: C : 72,00 ; H : 6,66.

7. — ACIDE 3-4 DIMÉTHOXY-PHÉNYL- α -NAPHTYL- β^2 -ISOSUCCINIQUE :



Ce corps est très soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il est très peu soluble dans la benzine et l'éther de pétrole. Pour l'obtenir cristallisé je l'ai dissous dans la benzine additionnée de quelques gouttes d'acide acétique à chaud. Par refroidissement des cristaux blancs, légers et soyeux d'acide 3-4 diméthoxy-phényl- α -naphthyl- β^2 -isosuccinique se sont déposés. La même opération répétée deux fois m'a fourni un produit fondant, en se décomposant en anhydride carbonique et en acide 3-4 diméthoxy-phényl- α -naphthyl- β^2 -propionique, à partir de 144° sur le bain de mercure.

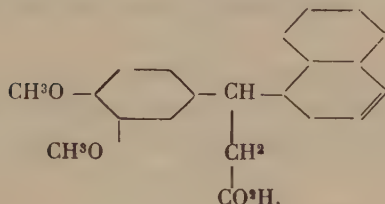
Titration.

Substance : 0 g. 4933 ; équivalent en SO^4H^2 : 0 g. 1275.
 Poids moléculaire : trouvé : 379,4 ; calculé pour $\text{C}^{22}\text{H}^{20}\text{O}^6$: 380.

Combustion.

Substance : 0 g. 3080 ; CO^2 : 0 g. 8084 ; H^2O : 0 g. 1533.
 Soit en centièmes : trouvé : C : 69,33 ; H : 5,35 ; calculé pour $\text{C}^{22}\text{H}^{20}\text{O}^6$: C : 69,47 ; H : 5,26.

8. — ACIDE 3-4 DIMÉTHOXY-PHÉNYL α NAPHTYL-
PROPIONIQUE :



Ce corps est soluble dans l'alcool et dans la benzine. Après trois cristallisations successives dans la benzine il se présente sous forme de beaux cristaux incolores devenant blanc mat à l'étuve et fondant, en tube étroit, à 147° - 148° .

Je l'ai également préparé en décarboxylant l'acide 3-4 diméthoxy-phényl- α -naphthyl- β° -isosuccinique. 3 g. de ce dernier acide chauffés, pendant un quart d'heure, à 150° - 160° perdent de l'anhydride carbonique et donnent un liquide limpide cristallisant en solution benzénique : c'est l'acide monobasique précédemment décrit.

Titration.

Substance : 0 g. 4211 ; équivalent en SO^4H^2 : 0 g. 0614 ; poids moléculaire : trouvé : 335,6 ; calculé pour $\text{C}^{24}\text{H}^{20}\text{O}^4$: 336.

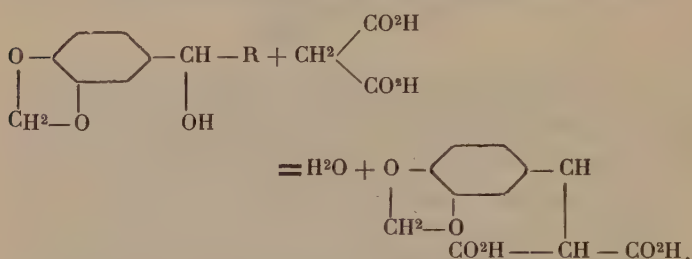
Combustion.

Substance : 0 g. 2575 ; CO^2 : 0 g. 7077 ; H^2O : 0 g. 1389. Soit en centièmes : trouvé : C : 74,95 ; H : 5,99 ; calculé pour $\text{C}^{24}\text{H}^{20}\text{O}^4$: C : 75,00 ; H : 5,95.

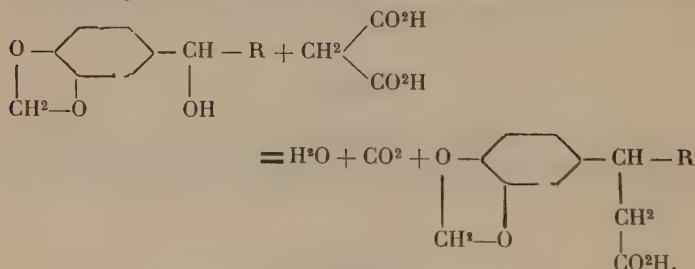
CHAPITRE III

Acides résultant de l'action de l'acide malonique sur les benzhydrols, méthylène 3-4 dioxy-substitués dans un noyau.

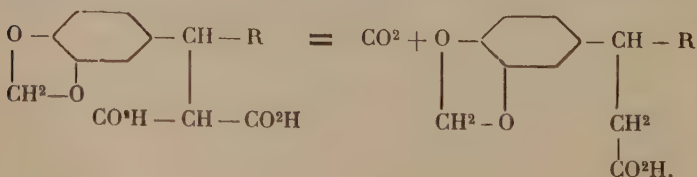
L'acide malonique chauffé au bain-marie avec les carbinols secondaires diarylés méthylène 3-4 dioxy-substitués dans un noyau donne des acides bibasiques par élimination d'eau :



Si on opère à température plus élevée (entre 150° et 210°) il y a perte d'eau d'anhydride carbonique et formation d'acide monobasique :



Les acides bibasiques fondus dégagent de l'anhydride carbonique et donnent les acides monobasiques correspondants :



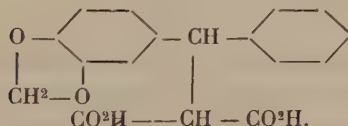
J'ai étudié l'action de l'acide malonique sur 4 carbinols de cette série :

- 1^o Le méthylène 3-4 dioxy-benzylol ;
- 2^o Le méthylène 3-4 dioxy-phényl-orthotolyl-carbinol ;
- 3^o Le méthylène 3-4 dioxy-phényl-paratolyl-carbinol ;
- 4^o Le méthylène 3-4 dioxy-phényl- α -naphtyl-carbinol.

Ces carbinols ont été préparés, selon la méthode de M. Gri-gnard, en faisant réagir le pipéronal en solution dans l'éther anhydre, successivement, sur les bromures de magnésium-phényl-orthotolyl-paratolyl α -naphtyl.

J'ai ainsi obtenu quatre acides bibasiques et quatre acides monobasiques résultant de l'une ou l'autre des trois équations ci-dessus.

1. — ACIDE MÉTHYLÈNE 3-4 DIOXY-DIPHÉNYL-
 β^2 -ISOSUCCINIQUE :



23 g. de carbinol, 23 g. d'acide malonique et 25 g. d'acide acétique chauffés au bain-marie pendant deux heures et demie donnent 16 g. d'acide méthylène 3-4 dioxy-diphényl- β^2 -isosuccinique.

Ce corps se dissout très difficilement dans la benzine, il est presque insoluble dans l'éther de pétrole; il est un peu soluble dans l'eau bouillante et se dissout très facilement dans l'éther et dans l'alcool. On peut l'obtenir cristallisé en le dissolvant dans un mélange d'alcool et d'eau à volumes égaux ou encore dans un mélange d'éther anhydre et d'éther de pétrole. On a alors de petites aiguilles blanches fondant, en perdant de l'anhydride carbonique et en donnant l'acide monobasique correspondant, à partir de 141^o.

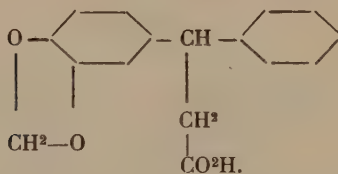
Titration.

Substance : 0 g. 2385 ; équivalent en SO^4H^2 : 0 g. 07441 ;
trouvé : M : 314,1 ; calculé pour $\text{C}^{17}\text{H}^{14}\text{O}^6$: 314.

Combustion.

Substance : 0 g. 2085 ; CO^2 : 0 g. 4940 ; H^2O : 0 g. 0870.
Soit en centièmes : trouvé : C : 64,61 ; H : 4,63 ; calculé pour
 $\text{C}^{17}\text{H}^{14}\text{O}^6$; C : 64,96 ; H : 4,45.

2. — ACIDE MÉTHYLÈNE 3-4 DIOXY-DIPHÉNYL- β^2 -
PROPIONIQUE.



Cet acide a été obtenu par M. Fosse⁽¹⁾ en chauffant, dans un bain d'acide sulfurique, à 135°-165° un mélange d'acide malonique et de méthylène 3-4 dioxy diphenyl-carbinol.

Je l'ai également préparé en décarboxylant l'acide méthylène 3-4 dioxy-diphényl-isosuccinique à 160°-170°

Ce composé se dissout facilement dans la benzine et dans l'alcool à chaud. Il est peu soluble dans l'éther et presque insoluble dans l'éther de pétrole. Dissous dans la benzine bouillante, il se présente, par refroidissement, sous forme de belles aiguilles brillantes fondant à 155°-156°.

Titration.

Substance : 0 g. 3132 ; équivalent en SO^4H^2 : 0 g. 05675.
Poids moléculaire : trouvé 270,4 ; calculé pour $\text{C}^{16}\text{H}^{14}\text{O}^4$: 270.

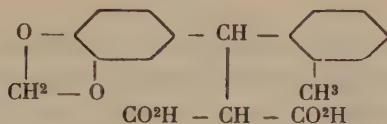
(1) R. FOSSE, *C. R. de l'Ac. des Sc.*, décembre 1905, p. 914.

Sel d'argent. — Précipité blanc, floconneux.

Substance : 0 g. 2773; argent : 0 g. 0791. Soit en centièmes : trouvé : 28,52; calculé pour $C^{16}H^{13}O^4Ag$: 28,64.

3. — ACIDE MÉTHYLÈNE

3-4 DIOXY-PHÉNYL-ORTHOTOLYL- β^2 -ISOSUCCINIQUE.



Ce corps est très soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il se dissout difficilement dans la benzine et est presque insoluble dans l'éther de pétrole. On le fait cristalliser en le dissolvant dans l'éther anhydre additionné d'un peu d'éther de pétrole. En abandonnant la solution à l'évaporation spontanée, de beaux cristaux blancs ne tardent pas à se former. Après une seconde cristallisation, le corps fond, en dégageant de l'anhydride carbonique et en produisant l'acide monobasique correspondant, à partir de 183°. On peut le faire cristalliser aussi en le dissolvant dans de la benzine à laquelle on ajoute quelques gouttes d'acide acétique.

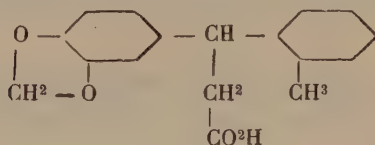
Titration.

Substance : 0 g. 4117; équivalent en SO^4H^2 : 0 g. 1230. Poids moléculaire : trouvé : 328; calculé pour $C^{18}H^{16}O^6$: 328.

Combustion.

Substance : 0 g. 2118; CO^2 : 0 g. 5104; H^2O : 0 g. 0953. Soit en centièmes : trouvé : C : 65,72; H : 4,99; calculé pour $C^{18}H^{16}O^6$; C : 65,85; H : 4,87.

4. — ACIDE MÉTHYLÈNE

3-4 DIOXY-PHÉNYL-ORTHOTOLYL- β^2 -PROPIONIQUE.

On obtient ce corps en chauffant, dans un bain d'acide sulfurique, à 160°-195° pendant une heure un mélange de 10 g. d'acide malonique et de 10 g. de méthylène 3-4 dioxyl-phényl-orthotolyl-carbinol.

Ce corps est soluble dans l'alcool et dans la benzine. Il est peu soluble dans l'éther et est presque insoluble dans l'éther de pétrole. Dissous dans un mélange de benzine et d'éther de pétrole, il se présente, par évaporation spontanée du dissolvant, sous forme de prismes brillants transparents. Ces cristaux séchés à l'étuve à 100°, pendant une heure, fondent sur le bain de mercure à 138°, puis se solidifient et fondent à nouveau à 145°-147°. La première fusion est vraisemblablement due à la présence du dissolvant dans les cristaux, car si on portede nouveau le corps à l'étuve pendant deux heures (jusqu'à poids constant) à 130°, la fusion a lieu à 145°-147°, même si on projette la substance sur le bain de mercure entre 138° et 145°.

J'ai également préparé cet acide en fondant 2 g. d'acide méthylène 3-4 dioxyl-phényl-orthotolyl- β^2 -isosuccinique dans un bain d'acide sulfurique à 160°. Quand le liquide obtenu ne dégage plus d'anhydride carbonique, on cesse de la chauffer et on obtient une masse vitreuse incolore qui cristallise par addition de benzine et donne une substance identique à l'acide précédemment décrit.

Titration.

Substance: 0 g. 4247; équivalent en SO^4H^2 : 0 g. 0735.

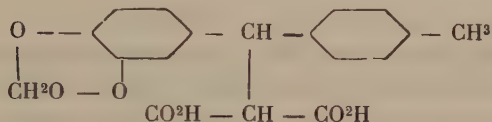
Poids moléculaire : trouvé : 283,1 ; calculé pour $C^{17}H^{16}O^4$: 284.

Combustion.

Substance : 0 g. 1811 ; CO^2 : 0 g. 4728 ; H^2O : 0 g. 0921.
Soit en centièmes : trouvé : C : 71,59 ; H : 5,85 ; calculé pour $C^{17}H^{16}O^4$; C : 71,83 ; H : 5,63.

5. — ACIDE MÉTHYLÈNE

3-4 DIOXY-PHÉNYL-PARATOLYL- β^2 -ISOSUCCINIQUE.



Ce corps est très soluble dans l'éther et dans l'alcool. Il se dissout difficilement dans la benzine et est presque insoluble dans l'éther de pétrole. Lorsqu'on le dissout dans l'eau bouillante on obtient, par refroidissement, une liqueur laiteuse dans laquelle se forment bientôt des aiguilles brillantes, soyeuses. Après une seconde cristallisation dans de l'eau distillée additionnée de quelques gouttes d'alcool les aiguilles fondent à partir de 180^0 , en dégageant de l'anhydride carbonique et en donnant l'acide monobasique correspondant. Ce corps cristallise très bien aussi dans un mélange d'éther anhydre et d'éther de pétrole ou dans la benzine additionnée d'un peu d'acide acétique.

Titrage.

Substance : 0 g. 2966 ; équivalent en SO^4H^2 : 0 g. 08844.
Poids moléculaire : trouvé : 328,6 ; calculé pour $C^{18}H^{16}O^6$: 328.

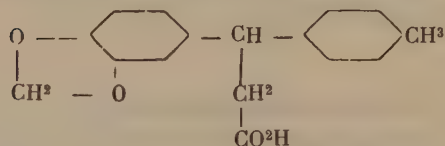
Combustion.

Substance : 0 g. 2221 ; CO^2 : 0 g. 5342 ; H^2O : 0 g. 1019.

Soit en centièmes : trouvé : C : 65,59 ; H : 5,09 ; calculé pour $C^{18}H^{16}O^6$; C : 65,85 ; H : 4,87.

6. — ACIDE MÉTHYLÈNE

3-4 DIOXY-PHÉNYL-PARATOLYL- β^2 -PROPIONIQUE.



M. Fosse ⁽¹⁾ a préparé cet acide en chauffant au bain d'acide sulfurique à 150°-185° un mélange d'acide malonique et de méthylène 3-4 dioxyl-phényl-paratolyl-carbinol.

Je l'ai également isolé en décarboxylant l'acide méthylène 3-4 dioxyl-phényl-paratolyl- β^2 -isosuccinique. 3 g. de cet acide sont chauffés à 180°-195° dans un bain d'acide sulfurique. A cette température la substance fond en un liquide incolore en dégageant de l'anhydride carbonique. Au bout de quelques minutes la réaction est complète. On dissout le produit obtenu dans la benzine bouillante et par évaporation spontanée du dissolvant on a des cristaux blancs, brillants, d'acide méthylène 3-4 dioxyl-phényl-paratolyl- β^2 -propionique, solubles dans l'alcool, peu solubles dans l'éther, presque insolubles dans l'éther de pétrole. Ils fondent à 161°.

Titrage.

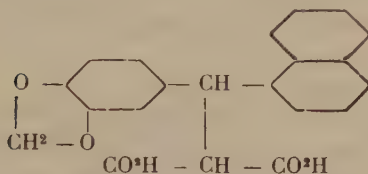
Substance : 0 g. 3316 ; équivalent en SO^4H^2 : 0 g. 0571.
Poids moléculaire : trouvé : 284,5 ; calculé pour $C^{17}H^{16}O^4$: 284.

Sels d'argent. — Précipité blanc, floconneux.

Substance : 0 g. 3341 ; argent : 0 g. 0915. Soit en centièmes : trouvé : Ag : 27,38 ; calculé pour $C^{17}H^{15}O^4Ag$: 27,62

(1) R. FOSSE, *C. R. de l'Ac. des Sc*, décembre 1905, p. 914.

7. — ACIDE MÉTHYLÈNE

3-4 DIOXY-PHÉNYL- α -NAPHTYL-3²-ISOSUCCINIQUE.

Il se dissout difficilement dans la benzine et est presque insoluble dans l'éther de pétrole. Il se dissout à chaud dans de la benzine additionnée de quelques gouttes d'acide acétique et cristallise par refroidissement de la solution. Après plusieurs cristallisations dans ce dissolvant on a de petites aiguilles blanches fondant à partir de 185°, sur le bain de mercure, en dégageant de l'anhydride carbonique. Le produit se solidifie à nouveau pour fondre sans décomposition à 205°-206° (point de fusion de l'acide monobasique correspondant).

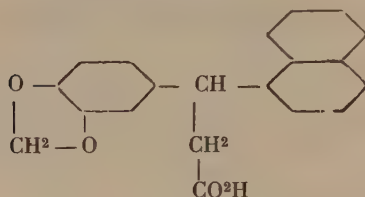
Titration.

Substance : 0 g. 2774 ; équivalent en SO^4H^2 : 0 g. 0745.
 Poids moléculaire : trouvé : 364,8 ; calculé pour $\text{C}^{21}\text{H}^{16}\text{O}^6$: 364.

Combustion.

Substance : 0 g. 2621 ; CO^2 : 0 g. 6626 ; H^2O : 0 g. 1017.
 Soit en centièmes : trouvé : C : 68,94 ; H : 4,31 ; calculé pour $\text{C}^{21}\text{H}^{16}\text{O}^6$: 69,23, 4,39.

8. — ACIDE MÉTHYLÈNE
3-4 DIOXY-PHÉNYL- α -NAPHTYL- β^2 -PROPIONIQUE.



M. Fosse (1) a isolé cet acide en chauffant à 150°-190° pendant un certain temps un mélange d'acide malonique et de méthylène 3-4 dioxyl-phényl- α -naphtyl-carbinol.

J'ai aussi obtenu ce corps à l'état de pureté et avec des rendements théoriques en décomposant par la chaleur l'acide méthylène 3-4 dioxyl-phényl- α -naphtyl- β^2 -isosuccinique. 3 g. de ce produit chauffés à 190°-200° fondent en perdant de l'anhydride carbonique et en donnant un liquide qui durcit aussitôt. C'est l'acide monobasique correspondant.

Il est peu soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il se dissout difficilement dans la benzine. Cristallisé d'un mélange de benzine et d'acide acétique il se présente sous forme de petites aiguilles blanches fondant à 205°-206°.

Titration.

Substance : 0 g. 3205 ; équivalent en SO^4H^2 : 0 g. 0489.
Poids moléculaire : trouvé : 321,1 ; calculé pour $\text{C}^{20}\text{H}^{16}\text{O}^4$: 320.

Sel d'argent. — Flocons blancs.

Substance : 0 g. 3507 ; argent : 0 g. 0872. Soit en centièmes : trouvé : Ag : 24,86 ; calculé pour $\text{C}^{20}\text{H}^{15}\text{O}^4\text{Ag}$: 25,29.

(1) R. FOSSE. *C. R. de l'Ac. des Sc.*, décembre 1905, p. 914.

CHAPITRE IV

Acides résultant de l'action de l'acide malonique sur les benzhydrols para-diméthyl-amino-substitués dans un noyau.

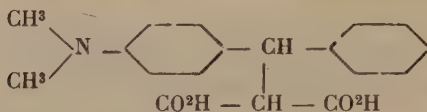
Les méthodes que j'ai employées pour la préparation des acides *bibasiques* alkyl-oxy-substitués ne sont plus applicables dans le cas des carbinols para-diméthyl-aminés. Tous les essais que j'ai tentés, conformément aux procédés décrits dans les chapitres précédents, sont restés infructueux. Si, en effet, on chauffe, même au bain-marie, en milieu acétique ou non, un mélange de carbinol aminé et d'acide malonique, il y a perte d'anhydride carbonique et formation d'un acide monobasique.

Néanmoins, après quelques tâtonnements, j'ai pu déterminer les conditions de la réaction et obtenir, avec de bons rendements, les acides bibasiques résultant de la combinaison de l'acide malonique avec les carbinols para-diméthyl-aminés.

J'ai préparé quatre carbinols para-diméthyl-amino-substitués dans un noyau en faisant réagir la para-diméthyl-amino-benzaldéhyde en solution étherée successivement sur les bromures de magnésium-phényl-orthotolyl-paratolyl- α -naphtyl (méthode de Grignard) :

- 1° Le para-diméthyl-amino-benzhydrol ;
- 2° Le para-diméthyl-amino-phényl-orthotolyl-carbinol ;
- 3° Le para-diméthyl-amino-phényl-paratolyl-carbinol ;
- 4° Le para-diméthyl-amino-phényl- α -naphtyl-carbinol.

Chacun de ces carbinols, combiné à l'acide malonique m'a fourni deux acides mono ou bibasique.

I. — ACIDE PARA-DIMÉTHYL-AMINO-DIPHÉNYL- β^2 -ISOSUCCINIQUE.

Dans 100 cm³ d'alcool on dissout 22 g. 7 (1/10 de mol.) de para-diméthyl-amino-diphényl-carbinol et 11 g. (1/10 mol.) = 10 g. 4 d'acide malonique. On porte le mélange au bain-marie pendant quelques minutes et on laisse reposer la solution qui est légèrement colorée en bleu. Au bout de quinze jours des cristaux apparaissent; après agitation, une masse cristalline se forme rapidement. Quelques jours après, les cristaux sont essorés à la trompe. On les débarrasse d'une huile verdâtre qui les imprègne par un lavage à l'alcool (Rendement : 19 g.). On les dissout ensuite dans une lessive de soude. La liqueur filtrée, traitée par un léger excès d'acide acétique, laisse déposer des cristaux blancs, soyeux, d'acide para-diméthyl-amino-diphényl- β^2 -isosuccinique.

Ce corps est presque insoluble dans la benzine et l'éther de pétrole. Il est peu soluble dans l'éther et dans l'alcool froid, plus soluble dans l'alcool bouillant. Après deux cristallisations dans l'alcool il se présente sous forme d'aiguilles blanches fondant à partir de 124° sur le bain de mercure en une masse pâteuse qui dégage de l'anhydride carbonique et se solidifie aussitôt en donnant l'acide monobasique correspondant.

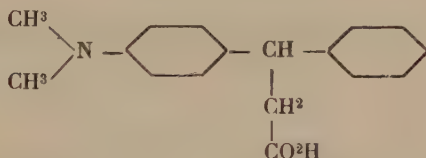
Dosage d'azote.

Substance : 0 g. 2561 ; azote : 9 cm³ 8 ; H : 748 mm, ; t. : 14°. Soit en centièmes : trouvé : N : 4,43 ; calculé pour C¹⁸H¹⁹O⁴N : 4,47.

Sel d'argent. — Ce dérivé se présente sous la forme de flocons blancs brunissant rapidement à la lumière.

Substance : 0 g. 3113 ; argent : 0 g. 1266. Soit en centièmes : trouvé : Ag : 40,66 ; calculé pour $C^{18}H^{17}O^4NAg^2$: 40,98.

2. — ACIDE PARA-DIMÉTHYL-AMINO-DIPHÉNYL- β^2 -PROPIONIQUE.



Si on chauffe au bain d'acide sulfurique à 120°-140° un mélange d'acide malonique et de para-diméthyl-amino-benzhydrol, on obtient comme l'a indiqué M. Fosse (1) l'acide para-diméthyl-amino-diphényl- β^2 -propionique.

L'expérience m'a montré qu'on peut préparer cet acide en chauffant simplement au bain-marie le mélange de carbinol et d'acide malonique. Le rendement est intégral et le produit est plus pur si la réaction a lieu en milieu acétique. Enfin je l'ai également obtenu en fondant, au bain d'acide sulfurique, à 150°-170°, 3 gr. d'acide para-diméthyl-amino-diphényl- β^2 -isosuccinique qui, en perdant de l'anhydride carbonique, donnent un liquide marron cristallisant par refroidissement.

Ce corps est peu soluble dans l'éther ; il est assez soluble dans l'alcool et la benzine à chaud et peu soluble à froid. Il cristallise de la benzine en cristaux blancs, brillants, fondant à 184°-185°.

Titration.

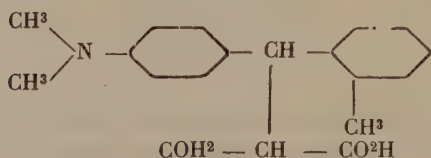
Substance : 0 g. 3114 ; équivalent en SO^4H^2 : 0 g. 0573.
Poids moléculaire : trouvé : 268,8 ; calculé pour $C^{17}H^{19}O^2N$: 269

(1) R. FOSSE. *C. R. de l'Ac. des Sc.*, décembre 1905, p. 914.

Sel d'argent. — Précipité floconneux, blanc, noircissant très vite à l'air.

Substance : 0 g. 2913 ; argent : 0 g. 0833. Soit en centièmes : trouvé : Ag : 28,59 ; calculé pour $C^{11}H^{18}O^2NaAg$: 28,72.

3. — ACIDE PARA-DIMÉTHYL-AMINO-PHÉNYL-ORTHOTOBYL-
 β^2 -ISOSUCCINIQUE.



Dans 100 cm³ d'alcool ordinaire, on dissout, à la chaleur du bain-marie, 24 g. 1 (1/10 mol.) de para-diméthyl-amino-phényl-orthotolyl-carbinol et 11 g. (1/10 mol. = 10 g. 4 d'acide malonique. On porte le mélange à l'ébullition pendant quelques minutes et on a une liqueur verte qu'on laisse ensuite reposer. Au bout de quatre jours des cristaux se montrent sur les parois du vase ; on agite la masse pour favoriser le dépôt solide et quelques jours après on la filtre à la trompe. On sépare ainsi des cristaux blancs imprégnés d'une petite quantité d'huile verdâtre que l'on enlève facilement par un lavage à l'alcool. On obtient 16 g. d'un produit qui, soumis à l'action d'une lessive de soude, se dissout presque entièrement. La solution sodique, un peu louche, est filtrée puis traitée par l'acide acétique en léger excès. L'acide para-diméthyl-amino-phényl-orthotolyl- β^2 -isosuccinique précipite lentement à l'état cristallisé.

Ce corps est presque insoluble dans la benzine et l'éther de pétrole. Il est peu soluble dans l'éther et dans l'alcool froid, plus soluble dans l'alcool chaud. Après deux cristallisations dans l'alcool on a de beaux cristaux blancs, brillants, fon-

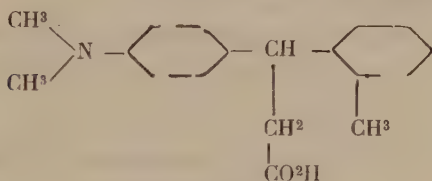
dant en se décomposant à partir de 183^0 sur le bain de mercure. Cette décomposition donne lieu à un dégagement d'anhydride carbonique et à la formation d'un liquide épais, se solidifiant de suite, qui est l'acide monobasique correspondant.

Dosage d'azote.

Substance : 0 g. 3262 ; azote : 13 cm³ ; H : 756 mm. ; t. : 18^0 . Soit en centièmes : trouvé : N : 4,57 ; calculé pour C¹⁹H²¹O⁴N : 4,28.

Sel d'argent.—Précipité blanc, gélatineux, se rassemblant par la chaleur et brunissant à la lumière.

4. — ACIDE PARA-DIMÉTHYL-AMINO-PHÉNYL-ORTHOTOLYL-
β²-PROPIONIQUE.



5 g. 8 (1/50 mol.) de para-diméthyl-amino-phényl-orthotolyl-carbinol, 2 g. 5 (1/50 mol. = 2 g. 08) d'acide malonique et 10 cm³ d'acide acétique sont portés au bain-marie pendant 45 minutes. La liqueur, vert foncé, produit de l'anhydride carbonique. se décolore peu à peu pour donner un liquide limpide, à peine teinté en vert, entièrement soluble dans la soude. La solution sodique additionnée d'acide acétique donne un précipité blanc d'acide para-diméthyl-amino-phényl-orthotolyl-β²-isosuccinique, augmentant à la longue. On laisse reposer le tout pendant vingt-quatre heures, puis on recueille le précipité qui lavé, séché pèse 6 g. 9.

Ce corps est peu soluble dans l'éther et l'éther de pétrole.

Il est soluble dans l'alcool et la benzine à chaud. Quand on le fait cristalliser lentement dans l'alcool il se présente sous forme de gros cristaux incolores. Dissous dans la benzine, les cristaux obtenus sont petits et brillants, après refroidissement du dissolvant. Ils fondent à 158^0 - 160^0 .

Titration.

Substance : 0 g. 3630 ; équivalent en SO^4H^2 : 0 g. 06253. Poids moléculaire : trouvé : 284,4 ; calculé pour $\text{C}^{18}\text{H}^{21}\text{O}^2\text{N}$: 283.

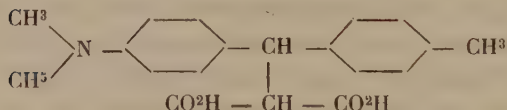
Dosage d'azote.

Substance : 0 g. 2702 ; azote : 11 cm^3 8 ; H : 768 mm. ; t. : 19^0 . Soit en centièmes : trouvé : N : 5,07 ; calculé pour $\text{C}^{18}\text{H}^{21}\text{O}^2\text{N}$: 4,94.

Sel d'argent. — Précipité blanc floconneux devenant gris ardoise à la lumière.

Substance : 0 g. 4513 ; argent : 0 g. 1245. Soit en centièmes : trouvé : Ag : 27,58 ; calculé pour $\text{C}^{18}\text{H}^{20}\text{O}^2\text{NAg}$: 27,69.

5. — ACIDE PARA-DIMÉTHYL-AMINO-PHÉNYL-PARATOLYL- β^2 -ISOSUCCINIQUE.



obtenu en abandonnant plusieurs jours, à la température ordinaire, une solution alcoolique du carbinol et de l'acide malonique.

Ce corps est presque insoluble dans la benzine et l'éther de pétrole. Il est peu soluble dans l'alcool froid et dans l'éther ; il se dissout assez bien dans l'alcool bouillant. Cristallisé deux fois dans l'alcool, il se présente sous forme de

petits cristaux blancs, fondant à partir de 193° sur le bain de mercure, en dégageant de l'anhydride carbonique et en donnant un liquide marron. Le produit fondu cristallisant par refroidissement est l'acide monobasique correspondant.

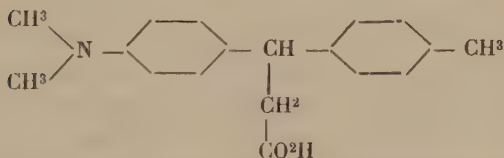
Dosage d'azote.

Substance : 0 g. 2973 ; azote : 11 cm³ 2 ; H : 752 mm. ; t. : 15° , Soit en centièmes : trouvé : 4,36 ; calculé pour $C^{19}H^{21}O^4N$: 4,28.

Sel d'argent. — Précipité blanc, brunissant très vite à la lumière.

Substance : 0 g. 3551 ; argent : 0 g. 1408. Soit en centièmes : trouvé : Ag : 39,65 ; calculé pour $C^{19}H^{19}O^4NAg^2$: 39,92.

6. — ACIDE PARA-DIMÉTHYL-AMINO-PHÉNYL-PARATOLYL-
 β^2 -PROPIONIQUE.



Préparé en chauffant au bain-marie en présence d'acide acétique, le benzhydrol et l'acide malonique.

J'ai également préparé cet acide en décarboxylant 5 g. d'acide para-diméthyl-amino-phényl-paratolyl- β^2 -isosuccinique. Ce dernier corps chauffé entre 160° et 198° perd une molécule d'anhydride carbonique et donne un liquide marron qui cristallise par refroidissement c'est l'acide monobasique.

Il est peu soluble dans l'éther. Il se dissout facilement dans l'alcool et dans la benzine à chaud, plus difficilement à froid. Il cristallise de la benzine en cristaux blancs, brillants, fondant à 173° - 175° .

Titrage.

Substance : 0 g. 3004 ; équivalent en SO^4H^2 : 0 g. 0519.
 Poids moléculaire : trouvé : 283,6 ; calculé pour $\text{C}^{18}\text{H}^{24}\text{O}^2\text{N}$: 283.

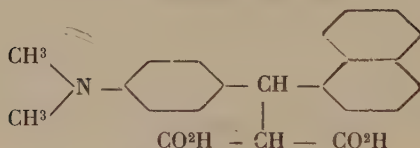
Dosage d'azote.

Substance : 0 g. 2831 ; azote : 12 cm^3 4 ; H : 768 mm. ;
 t. : 17°. Soit en centièmes : trouvé : N : 5,13 ; calculé pour
 $\text{C}^{18}\text{H}^{24}\text{O}^2\text{N}$: 4,94.

Sel d'argent. — Précipité blanc se rassemblant en flocons
 denses, par la chaleur et brunissant rapidement à l'air.

Substance : 0 g. 3228 ; argent : 0 g. 0885. Soit en centièmes :
 trouvé : Ag : 27,41 ; calculé pour $\text{C}^{18}\text{H}^{20}\text{O}^2\text{NAg}$: 27,69.

7. — ACIDE PARA-DIMÉTHYL-AMINO-ÉHÉNYL- α -NAPHTYL-
 β^2 -ISOSUCCINIQUE.



Obtenu par chauffage du carbinol et de l'acide malonique
 en milieu alcoolique.

Ce corps est presque insoluble dans la benzine et l'éther de
 pétrole. Il est peu soluble dans l'alcool froid et dans l'éther,
 plus soluble dans l'alcool bouillant d'où il cristallise en
 petites aiguilles blanches fondant, en perdant de l'anhydride
 carbonique et en donnant un liquide marron clair, à partir
 de 172°. Ce liquide se solidifie pour fondre ensuite à 183°-
 185° ; c'est l'acide monobasique correspondant.

Dosage d'azote.

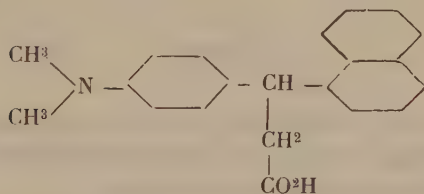
Substance : 0 g. 3612 ; azote : 12 cm^3 7 ; H : 760 mm. ;

t. : 17°. Soit en centièmes : trouvé : N : 4,07 ; calculé pour $C^{22}H^{21}O^4N$: 3,85.

Sel d'argent. — Précipité blanc devenant marron à la lumière.

Substance : 0 g. 2770 ; argent : 0 g. 1034. Soit en centièmes : trouvé : Ag : 37,32 ; calculé pour $C^{23}H^{19}O^4N.Ag^2$: 37,43.

8. — ACIDE PARA-DIMÉTHYL-AMINO-PHÉNYL- α -NAPHTYL- β^2 -PROPIONIQUE.



Cet acide a été obtenu, en chauffant au bain d'acide sulfurique, vers 140°, un mélange d'acide malonique et de para - diméthyl - amino - phényl - α - naphthyl - carbinol, par M. Fosse (1). J'ai montré, au début de ce chapitre, qu'on pouvait aussi le préparer, en milieu acétique ou non en chauffant le mélange au bain-marie.

Je l'ai également isolé en portant 4 g. d'acide para-diméthyl-amino-phényl- α -naphthyl- β^2 -isosuccinique à 180°-185° pendant quelques minutes. Il y a perte d'anhydride carbonique et formation d'un liquide marron, cristallisant par refroidissement : c'est l'acide monobasique.

Ce corps est soluble à chaud dans l'alcool et dans la benzine. Il est peu soluble dans l'éther et presque insoluble dans l'éther de pétrole. Cristallisé de la benzine, il se pré-

(1) R. FOSSE. *C. R. de l'Ac. des Sc.*, décembre 1905, p. 914.

sente sous forme de cristaux blancs, légèrement teintés en rose et fondant à 183°-185°.

Titrage.

Substance : 0 g. 3125 ; équivalent en SO^4H^2 : 0 g. 0959.
Poids moléculaire : trouvé : 319,3 ; calculé pour $\text{C}^{21}\text{H}^{24}\text{O}^2\text{N}$: 319.

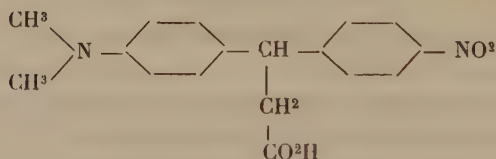
Sel d'argent. — Précipité blanc brunissant rapidement.

Substance : 0 g. 3007 ; argent : 0 g. 0759. Soit en centièmes : trouvé : Ag : 25,24 ; calculé pour $\text{C}^{21}\text{H}^{20}\text{O}^2\text{NAg}$: 25,35.

CHAPITRE V

Acides résultant de l'action de l'acide malonique sur les benzhydrols para-diméthyl-amino-substitués dans un noyau et nitro-substitués dans l'autre noyau.

1. — ACIDE PARA-DIMÉTHYL-AMINO-PHÉNYL-PARANITRO-PHÉNYL- β^2 -PROPIONIQUE.



On l'obtient :

1° En chauffant au bain-marie un mélange d'acide carbonique et de para-diméthyl-amino-phényl-paranitro-phényl-carbinol ;

2° En chauffant le même mélange additionné d'acide acétique.

Ce corps est insoluble dans l'éther de pétrole. Il est peu soluble dans l'éther. Il se dissout facilement dans la benzine et dans l'alcool à chaud, difficilement à froid. Après deux autres cristallisations dans l'alcool on a de beaux prismes jaunes d'or, fondant à 179° - 180° .

Titration.

Substance : 0 g. 3236 ; équivalent en SO^4H^2 : 0 g. 0505.
Poids moléculaire : trouvé : 313,9 ; calculé pour : $\text{C}^{17}\text{H}^{18}\text{O}^4\text{N}^2$: 314.

Dosage d'azote.

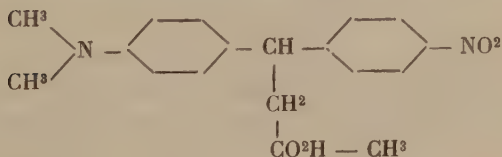
Substance : 0 g. 2467 ; azote : 20 cm^3 ; H : 764 mm. ; t. : 23° . Soit en centièmes : trouvé : N : 9,18 ; calculé pour $\text{C}^{17}\text{H}^{18}\text{O}^4\text{N}^2$: 8,91.

Sel d'argent. — Précipité floconneux, jaune, devenant brun verdâtre à la lumière.

Substance : 0 g. 3422 ; argent : 0 g. 0872. Soit en centièmes : trouvé : Ag : 25,48 ; calculé pour $\text{C}^{17}\text{H}^{17}\text{O}^4\text{N}^2\text{Ag}$: 25,65.

J'ai préparé les éthers méthylique et éthylique de l'acide para-diméthyl-amino-phényl-paranitro-phényl- β^2 -propionique, ainsi que les chloroplatinates de ces éthers.

Para-diméthyl-amino-phényl-paranitro-phényl- β^2 -propionate de méthyle.



obtenu par l'action de l'acide sulfurique à froid sur la solution alcoolique de l'acide.

Prismes transparents jaune orangé, fondant à 91° - 92° .

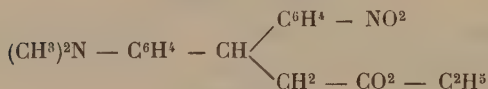
Dosage d'azote.

Substance : 0 g. 2787 ; azote : 20 cm³ 8 ; H : 750 mm ;
t. : 15°. Soit en centièmes : trouvé : N : 8,62 ; calculé pour
C¹⁸H²⁰O³N² : 8,53.

Chloroplatinate de l'éther méthylique.

Substance : 0 g. 3641 ; platine : 0 g. 0656. Soit en centiè-
mes : trouvé : Pt : 18,01 ; calculé pour C³⁶H⁴²O⁸N⁴Cl⁶Pt : 18,29.

*Para-diméthyl-amino-phényl-paranitro-phényl-
β²-propionate d'éthyle.*



Se prépare comme le précédent.

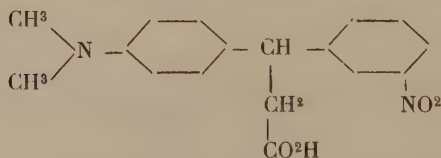
Dosage d'azote.

Substance : 0 g. 2413 ; azote : 16 cm³ 7 ; H : 754 mm. ;
t. : 14°. Soit en centièmes : trouvé : 8,07 ; calculé pour
C¹⁹H²²O⁴N² : 8,18.

Chloroplatinate.

Substance : 0 g. 3905 ; platine : 0 g. 0684. Soit en centiè-
mes : trouvé : Pt : 17,51 ; calculé pour C³⁸H⁴⁶O⁸N⁴Cl⁶Pt :
17,82.

2. — ACIDE PARA-DIMÉTHYL-AMINOY-PHÉNYL-MÉTANITRO-PHÉNYL-
β²-PROPIONIQUE.



On porte au bain-marie 13 g. du carbinol, 6 g. d'acide
malonique et 35 g. d'acide acétique. Au bout d'une demi-

heure on cesse de chauffer le mélange et on le traite par une lessive de soude qui en dissout la plus grande partie. La solution sodique filtrée, additionnée d'acide acétique en léger excès, abandonne un précipité floconneux, jaune pesant 10 g.

Beaux prismes jaune d'or, par cristallisation de l'alcool, fondant à 143°-145°.

Titragé.

Substance : 0 g. 2658 ; équivalent en SO^4H^2 : 0 g. 04137. Poids moléculaire : trouvé : 314,8 ; calculé pour $\text{C}^{17}\text{H}^{18}\text{O}^4\text{N}^2$; 314.

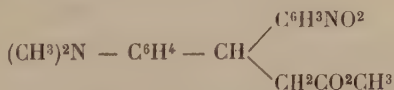
Dosage d'azote.

I. Substance : 0 g. 2385 ; azote ; 18 cm^3 ; H : 768 mm. ; t. : 16° ; II. Substance : 0 g. 2163 ; azote : 16 cm^3 60 ; H : 766 mm ; t. : 16°. Soit en centièmes : trouvé : N. ; I. 8,89 ; II. 9,01 ; calculé pour $\text{C}^{17}\text{H}^{18}\text{O}^4\text{N}^2\text{N}$: 8,91.

Sel d'argent. — Précipité jaune clair, floconneux devenant vert-brun à la lumière.

Substance : 0 g. 2717 ; argent : 0 g. 0696. Soit en centièmes : trouvé : Ag : 25,61 ; calculé pour $\text{C}^{17}\text{H}^{17}\text{O}^4\text{N}^2\text{Ag}$: 25,65.

Ether méthylique.



Dosage d'azote.

Substance : 0 g. 2335 ; azote : 16 cm^3 9 ; H : 756 mm. ; t. : 14°. Soit en centièmes : trouvé : N : 8,47 ; calculé pour $\text{C}^{18}\text{H}^{20}\text{O}^4\text{N}^2$: 8,53.

Chloroplatinate.

Substance : 0 g. 3128 ; platine : 0 g. 0560. Soit en centièmes :

mes : trouvé : Pt : 17,90 ; calculé pour $C^{36}H^{42}O^8N^4Cl^6Pt$: 18,29.

Ether éthylique. — Prismes jaunes fondant à 67^0 - 68^0 .

Dosage d'azote.

Substance : 0 g. 2011 ; azote : 14 cm^3 4 ; H : 748 mm. ; t. : 14°. Soit en centièmes : trouvé : N : 8,29 ; calculé pour $C^{49}H^{22}O^4N^2$: 8,18.

Chloroplatinate.

Substance : 0 g. 3735 ; Pt : 0 g. 0657. Soit en centièmes : trouvé : Pt : 17,59 ; calculé pour $C^{38}H^{46}O^8N^4Cl^6Pt$: 17,82.

Laboratoire de chimie organique
Faculté des sciences de Lille.

Le Gérant : F. AMIRAULT.

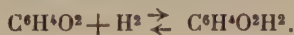
SUR L'HYDROGÉNATION DES QUINHYDRONES

Par M. EINAR BILLMANN

(17-12-1920)

I. — INTRODUCTION

On sait que la quinone peut être transformée par réduction en hydroquinone, soit par des agents tels que l'acide sulfureux, soit par l'hydrogène libre en présence de catalyseurs. La réaction inverse, c'est-à-dire le retour de l'hydroquinone à la quinone, peut être obtenue à l'aide de divers oxydants. On peut supposer que ces réactions sont réversibles, suivant l'équation d'équilibre :



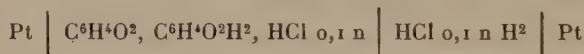
Cette supposition s'accorde avec le fait que HABER et Russ ⁽¹⁾ ont pu, en 1904, mesurer le potentiel d'une électrode formée par une solution de quinhydrone dans un mélange d'acide sulfurique, d'eau et d'alcool éthylique. Mais ces auteurs n'ont pas réussi à reproduire les électrodes avec un potentiel bien défini ; et d'ailleurs, la solution employée, en raison de sa nature semble assez compliquée.

(1) *Z. phys., ch.* XLVII, 294, 1904.

Le présent mémoire a pour but de démontrer qu'il est possible d'obtenir, à l'aide de solutions aqueuses, des électrodes réversibles à potentiels très constants, faciles à réaliser pratiquement.

Ainsi j'ai examiné des électrodes à quinhydrone ordinaire (benzoquinhydrone), à toluquinhydrone et à xyloquinhydrone, et j'ai déterminé l'affinité et la chaleur d'hydrogénation de ces trois quinhydrones. De plus j'ai trouvé que *l'électrode à quinhydrone peut être employée pour la détermination des ions hydrogène* dans une série de cas où l'emploi de l'électrode à hydrogène usuelle n'est pas possible.

Considérons un élément formé de deux électrodes, dont l'une est formée par une lame de platine plongée dans une solution de quinhydrone dans l'acide chlorhydrique, 0,1 n, et l'autre par une électrode usuelle à hydrogène plongée dans le même acide. Le symbole de cet élément sera :



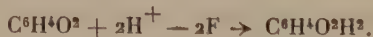
Dans cet élément l'électrode à quinhydrone est positive par rapport à l'électrode à hydrogène. Etudions les réactions électromotrices des deux *électrodes*.

Dans l'électrode à hydrogène une molécule d'hydrogène est transformée en deux ions hydrogène, réaction représentée par la formule :



dans laquelle F indique 96540 coulombs.

Dans l'électrode à quinhydrone une molécule de quinone, formée par la dissociation de la quinhydrone, et deux ions hydrogène, forment une molécule d'hydroquinone, suivant l'équation :



Dans *l'élément* examiné il se fait donc les transformations suivantes :

1^o Deux ions hydrogène sont transportés de l'électrode à quinhydrone à l'électrode à hydrogène sans production ni absorption de travail extérieur, si les concentrations des ions hydrogène sont égales dans les deux électrodes.

2^o Dans une solution qui contient le mélange résultant de la dissociation de la quinhydrone, c'est-à-dire le mélange en proportions équimoléculaires de quinone et d'hydroquinone, l'hydrogène sous la pression qu'il présente dans l'électrode à hydrogène, réduit la quinone en hydroquinone

Pour qu'on puisse mesurer l'affinité de la réaction à l'aide d'un tel élément, il faut que la réaction soit réversible, qu'elle ait une vitesse assez considérable, et qu'il ne se produise pas, entre l'acide employé et la quinhydrone ou ses composants, des réactions non négligeables.

Nous démontrerons ultérieurement que cette condition se trouve remplie par le fait que la solubilité de la quinhydrone est la même dans l'eau et dans un acide dilué.

Etant donné que la quinhydrone est très fortement dissociée dans ses solutions aqueuses, nous pouvons considérer comme corps actifs dans l'électrode les produits de cette dissociation, c'est-à-dire l'hydroquinone et la quinone. D'après l'équation d'équilibre :



nous avons :

$$[\text{H}^2] = K \cdot \frac{[\text{C}^6\text{H}^4\text{O}^2\text{H}^2]}{[\text{C}^6\text{H}^4\text{O}^2]},$$

où $[\text{H}^2]$, $[\text{C}^6\text{H}^4\text{O}^2\text{H}^2]$ et $[\text{C}^6\text{H}^4\text{O}^2]$ indiquent les concentrations « moléculaires » des corps correspondants et K est une constante. Il s'ensuit que nous avons, dans une solution diluée donnée d'hydroquinone et de quinone, une concentration d'hydrogène qui, à une température donnée, est *entièrement déterminée par la proportion entre la concentration moléculaire de l'hydroquinone et la concentration moléculaire*

de la quinone, mais qui ne dépend ni des concentrations absolues de ces deux corps ni de la concentration des ions hydrogène de la solution. La pression d'hydrogène gazeux équivalente à la dite concentration d'hydrogène dissous est exprimée par la formule :

$$P_Q = K. \frac{[C^6H^4O^2H^2]}{[C^6H^4O^2]},$$

où K est une constante. Or, nous pouvons considérer l'électrode à quinhydrone comme une électrode à hydrogène usuelle où la pression d'hydrogène est P_Q .

La force électromotrice π de l'élément examiné sera donc :

$$\pi = 0,0000992 \text{ T log } P_{H_2} - 0,0000992 \text{ T log } P_Q$$

P_{H_2} la pression de l'hydrogène dans l'électrode ordinaire à hydrogène.

A condition que la concentration de la quinhydrone dans l'électrode à quinhydrone soit assez élevée pour que les transformations infimes se produisant pendant les opérations électrométriques ne puissent changer qu'insensiblement la concentration de l'hydroquinone ou de la quinone, nous avons $[C^6H^4O^2H^2] = [C^6H^4O^2]$, et, par conséquence,

$$P_Q = K.$$

L'expression pour π donnée ci-dessus nous permet la détermination de la pression d'hydrogène P_Q de l'électrode à quinhydrone par la mesure de la force électromotrice et la pression P_{H_2} de l'élément en question. En supposant que la pression de l'hydrogène dans l'électrode à hydrogène soit de 1 atmosphère, nous avons :

$$\pi = - 0,0000992. \text{ T. log. } P_Q.$$

Dans le chapitre 3 nous allons voir qu'on a : à 18°, $\pi = 0,7044$ volts, et, à 25°, $\pi = 0,6990$ volts ; donc on trouve pour P_Q :

$$P_Q \quad \begin{matrix} 18^\circ \\ 10^{-24,40} \end{matrix} \quad \begin{matrix} 25^\circ \\ 10^{-23,64} \text{ atm.} \end{matrix}$$

C'est grâce à cette pression d'hydrogène extrêmement basse, mais en même temps très constante, qu'on peut, à l'aide de l'électrode à quinhydrone, mesurer la concentration en ions hydrogène, même dans les cas où l'on est obligé de rejeter l'emploi de l'électrode usuelle à hydrogène, à cause de son pouvoir réducteur.

Les essais ont démontré qu'une concentration 0,005 moléculaire de quinhydrone suffira à produire cette pression d'hydrogène infime et constante. Cette constance est due au fait, que les deux autres composants de la réaction $C^6H^4O^2H^2 \rightleftharpoons C^6H^4O^2 + H^2$ présentent dans la solution des concentrations assez grandes par rapport à la concentration de l'hydrogène produit par la réaction. La solution saturée de quinhydrone étant environ 0,018 moléculaire, il est très aisé de préparer des solutions de ce titre.

2. — FORMATION ET CONSTANCE DE L'ÉLECTRODE A QUINHYDRONE.

Les électrodes à quinhydrone examinées ont été préparées à l'aide d'une solution acidulée de quinhydrone dans un vase électrode de la forme ordinaire employée pour les électrodes à calomel et d'une lame de platine (de 30 mm. de longueur et 7 mm. de largeur) plongée dans la solution de quinhydrone. Lorsque les expériences eurent prouvé, qu'on atteint les mêmes potentiels avec du platine poli ou galvaniquement doré, faits également observés par HABER et Russ ⁽¹⁾, on employa exclusivement, dans les essais communiqués ci-dessous, des électrodes de platine poli.

Pour nettoyer les électrodes, il suffit de les laver avec de l'eau distillée et de les porter ensuite au rouge sur un bec Bunsen à vapeur d'alcool.

(¹) *L. c.*

Le vase électrode contenait environ 15 cc. de la solution examinée. Mais des expériences faites en collaboration avec mon assistant, M. H. LUND, ont démontré qu'on peut aussi obtenir des potentiels suffisamment exacts et définis en employant des vases électrodes capillaires ne contenant que quelques gouttes de la solution à examiner, un fil de platine remplaçant la lame de platine des électrodes décrites ci-dessus.

Dans les essais préliminaires décrits dans le présent chapitre, il ne s'agit que de l'examen de la constance et de l'exactitude de reproduction des électrodes. Pour cette raison il n'était pas nécessaire d'éliminer les potentiels de diffusion dans les éléments examinés, ceux-ci étant formés par la réunion d'une électrode à calomel *décinormale* avec une électrode à quinhydrone présentant la même concentration d'acide dans les électrodes comparées. La communication entre les deux électrodes fut établie à l'aide d'une solution de chlorure de potassium 3,5-n.

Pour la détermination des potentiels des éléments, je me suis servi d'un appareil à compensation WOLFF (potentiomètre) et d'un galvanomètre à miroir. Pendant les mesures une résistance de 10.000 ohms était intercalée dans le circuit.

Pour les essais suivants la solution de quinhydrone fut préparée comme suit : sur 0,2180 g. de quinhydrone pure on versa 50 cc. d'acide sulfurique 0,02 n, puis 50 cc. d'eau. On dissolvait la quinhydrone en agitant le mélange à 25°. En mélangeant 20 cc. de cette solution avec 2 cc. d'eau et 18 cc. d'acide sulfurique 0,1 n, on obtient une solution sulfurique 0,05 n, de concentration moléculaire 0,005 en quinhydrone.

Trois solutions A, B et C furent préparées de cette manière indépendamment l'une de l'autre, et avec chacune d'elles on forma trois électrodes. Deux de ces solutions (A et B) furent employées immédiatement après leur préparation, tandis que

la troisième (C) ne fut employée qu'au bout de 48 heures. Les éléments formés par ces électrodes et une électrode à calomel décinormale furent introduits dans un thermostat à eau à 25° et les forces électro-motrices furent mesurées à cette température. Dans le tableau 1 les forces électromotrices se trouvent indiquées en volts et les temps en heures après l'immersion des éléments dans le thermostat.

Tableau 1.

Pt	Quinhydrone	H ² SO ⁴	KCl	KCl, Hg ² Cl ²	Hg.
	0,005 m	0,05 n	3,5 n	0,1 n solide	

A. — *Solution récemment préparée.*

Temps en heures	Potentiels en volts		
1,5	0,2719	0,2719	0,2717
2	0,2719	0,2716	0,2716
29	0,2713	0,2714	0,2713
31	0,2715	0,2716	0,2715
	Moyenne	0,2715.	

B. — *Solution récemment préparée.*

Temps en heures	Potentiels en volts		
6	0,2725	0,2722	0,2724
7	0,2726	0,2726	0,2724
20	0,2721	0,2721	0,2721
26	0,2724	0,2723	0,2723
	Moyenne	0,2723.	

C. — *Solution employée 48 h. après sa préparation*

Temps en heures	Potentiels en volts		
1	0,2715	0,2717	(0,2740)
3	0,2712	0,2716	(0,2735)
3			0,2718
3,5	0,2718	0,2718	0,2719
9	0,2717	0,2716	0,2717
	Moyenne	0,2718.	

Il peut arriver qu'une électrode ne prend pas un potentiel exact, à cause des bulles d'air formées sur la lame de platine ou pour d'autres raisons. En ce cas on obtient habituellement le potentiel correct, en faisant écouler un peu du contenu du vase électrode. Les valeurs mises entre parenthèses dans la dernière colonne de la série C sont inexactes, tandis que le troisième nombre de cette colonne représente le potentiel de l'électrode après qu'on a fait écouler un peu du liquide du vase électrode, et ce potentiel est bien en accord avec tous les autres.

Dans une autre série d'essais j'ai étudié des électrodes à quinhydrone préparées avec de l'acide chlorhydrique 0,1 n. Deux solutions de quinhydrone de concentration 0,005 moléculaire ayant été préparées indépendamment l'une de l'autre chacune servit à former deux électrodes I_a, I_b II_a, II_b. Le potentiel de ces quatre électrodes fut mesuré par rapport à deux électrodes à calomel 3,5 normales (A et B), qui ne différaient pas entre elles de plus de 0,00005 volt. Dans l'élément les électrodes étaient réunies soit par une solution de chlorure de potassium 3,5 n, soit par une solution 1,75 n. Dans le tableau 2 les forces électromotrices des éléments sont indiquées en volts.

Tableau 2.

Pt	Quinhydrone, HCl	KCl	KCl ,	Hg ² Cl ²	Hg
	0,005 m 0,1 n	3,5 n	3,5 n	solide	
Electrodes	Volts		Electrodes	Volts	
Ia — A	0,38783		IIa — A	0,38782	
Ib — A	0,38796		IIb — A	0,38783	
Ia — B	0,38789		IIa — B	0,38785	
Ib — B	0,38805		IIb — B	0,38793	
Moyenne	0,38793		Moyenne	0,38786	

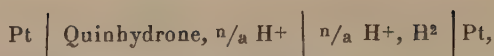
Pt	Quinhydrone, HCl		KCl	KCl, Hg ² Cl ²		Hg
	0,005 m	0,1 n	1,75 n	3,5 n	solide	
Electrodes	Volts			Electrodes	Volts	
Ia — A	0,38422			Ila — A	0,38390	
Ib — A	0,38408			Ilb — A	0,38422	
Ia — B	0,38420			Ila — B	0,38398	
Ib — B	0,38412			Ilb — B	0,38433	
Moyenne	0,38416			Moyenne	0,37410	

On voit ainsi que les électrodes à quinhydrone peuvent être reproduites aisément avec des potentiels bien définis et bien constants. Nous en concluons que la réaction dans l'électrode est réellement réversible et qu'elle se produit assez rapidement pour que l'équilibre soit établi instantanément. Mais il faut remarquer que si l'on dissout la quinhydrone dans l'eau distillée et si l'on mélange cette solution avec de l'acide, on n'arrive pas à obtenir des solutions capables de donner toujours des électrodes à potentiels identiques. En opérant de cette manière on observera, au contraire, que des solutions analytiquement identiques ne sont pas forcément identiques au point de vue de la force électromotrice qu'elles produisent.

3. — POTENTIEL ENTRE L'ÉLECTRODE A QUINHYDRONE ET L'ÉLECTRODE A HYDROGÈNE

Il nous reste encore à montrer que, conformément à la théorie développée ci-dessus (chapitre 1), la force électromotrice des éléments formés par une électrode à quinhydrone et une électrode à hydrogène usuelle de pression donnée est indépendante de la concentration des ions hydrogène, à la condition que la concentration soit la même dans les deux électrodes qui forment un des éléments en question.

Pour mettre nettement en évidence ce caractère important de l'électrode à quinhydrone, j'ai mesuré une série d'éléments du type.



en faisant varier successivement les concentrations des ions hydrogène et les concentrations de quinhydrone entre des limites assez étendues.

Dans la plupart des essais la concentration de la quinhydrone était 0,005 moléculaire; dans d'autres furent employés des mélanges obtenus en agitant pendant quelques minutes le dissolvant avec un excès de quinhydrone pulvérisée, qui, sans filtration préalable, étaient versés dans les vases électrodes. Les valeurs des forces électromotrices observées nous montreront que cette simplification du mode opératoire n'a aucune influence sur le potentiel de l'électrode, et nous voyons par là que le potentiel de l'électrode est indépendant de la concentration de la quinhydrone, ce qui concorde avec la théorie.

Comme dissolvant de la quinhydrone furent employés de l'acide chlorhydrique et de l'acide sulfurique dilués, ainsi que quelques-unes des solutions étalons étudiées par M. S. P. L. SÖRENSEN ⁽¹⁾, solutions dont les concentrations des ions hydrogène sont très constantes et bien définies.

Les solvants étaient :

1° De l'acide chlorhydrique 0,1 N; $[\text{H}^+] = 10^{-1,038}$.

2° De l'acide sulfurique 0,1 N; $[\text{H}^+] = 10^{-1,171}$.

3° De l'acide sulfurique 0,02 N; $[\text{H}^+] = 10^{-1,785}$.

4° Solution aqueuse de concentration 0,1 moléculaire de citrate de sodium; $[\text{H}^+] = 10^{-4,958}$.

5° Un mélange à volumes égaux d'une solution aqueuse 1/15 moléculaire de phosphate disodique et d'une solution aqueuse 1/15 moléculaire de phosphate monopotassique $[\text{H}^+] = 10^{-6,813}$.

⁽¹⁾ *Comptes rendus des travaux du laboratoire de Carlsberg*, VIII, 1; Copenhague 1909.

6° Une solution de borate de sodium avec la valeur de $[H^+] = 10^{-9.241}$.

Puisque la concentration des ions hydrogène dans une solution neutre est 10^{-7} , nous voyons que la solution de borate de sodium est alcaline, tandis que le mélange des phosphates employé est faiblement acide.

L'expérience m'a montré qu'avec la solution alcaline on n'obtient pas une électrode à quinhydrone de potentiel constant et défini, ce qui concorde avec le fait que la quinone et l'hydroquinone peuvent réagir sur les composés basiques. Il faut en effet se souvenir que l'hydroquinone est un acide très faible, sa constante de dissociation étant de $1,1 \times 10^{-10}$, d'après des déterminations faites par v. EULER et BOLIN ⁽¹⁾.

D'autre part, les éléments formés avec les solvants acides, indiqués ci-dessus (1° à 5°) présentent des potentiels très constants et très concordants.

Les forces électromotrices furent mesurées à 25° et 18°, en plongeant les éléments en question dans les thermostats à eau de 25° ou de 18°. Dans les tableaux 3 et 4 qui suivent, se trouvent réunies les mesures effectuées pour déterminer la force électromotrice de la pile : quinhydrone, H^+ , H^2 .

La première colonne des tableaux indique la composition du solvant. Les dénominations « citrate de sodium » et « mélange de phosphates » se rapportent aux solutions étalons 4° et 5° énumérées ci-dessus.

Dans la deuxième colonne on trouve indiquées les concentrations en quinhydrone des électrodes à quinhydrone employées. Les nombres indiquent les concentrations moléculaires, tandis que la désignation « solide » indique que l'électrode en question contenait un mélange d'une solution de quinhydrone saturée et de quinhydrone solide.

Dans la troisième colonne se trouvent indiquées les hau-

(1) *Z. phys. Ch.* LXVI, 71 ; 1909.

teurs barométriques (en mm. de Hg) sous lesquelles les mesures ont été effectuées, c'est-à-dire la pression d'hydrogène saturé de vapeur d'eau dans l'électrode à hydrogène.

Dans la quatrième colonne sont indiqués en volts les potentiels π observés, et dans la cinquième se trouvent les valeurs corrigées (π corr.) calculées pour des éléments correspondants à une pression d'hydrogène sec de 760 mm. Hg. Il va de soi que ce sont les valeurs corrigées qui, à une température déterminée, doivent être égales.

La correction se fait en additionnant à π un potentiel $\Delta\pi$ exprimé par la formule :

$$\Delta\pi = 0,0000992 \text{ T. log } \frac{760}{B - P_{H_2O}}$$

où T est la température absolue et P_{H_2O} représente la tension en mm. Hg de la vapeur d'eau à la température T.

Tableau 3.

Quinhydrone — Hydrogène à 25° C.

Dissolvant	Concentration de la quinhydrone	B en mm. Hg	Potentiel en volts	
			π	π corr.
Acide chlorhydrique 0,1 n	0,005	756	0,6982	0,6987
	0,005	756	0,6983	0,6988
Acide sulfurique 0,1 n	0,005	745	0,6982	0,6989
	0,005	745	0,6981	0,6988
	solide	747	0,6985	0,6991
	solide	747	0,6984	0,6990
Acide sulfurique 0,02 n	0,005	746	0,6986	0,6993
	0,005	746	0,6985	0,6992
Citrate de sodium	solide	762	0,6983	0,6987
	solide	762	0,6981	0,6985
Mélange de phosphates	0,005	752	0,6985	0,6991
	0,005	752	0,6986	0,6992
	solide	747	0,6983	0,6989
	solide	747	0,6984	0,6990
Moyenne : 0,6990				

Tableau 4.

Quinhydrone — Hydrogène à 18° C.

Dissolvant	Concentration de la quinhydrone	B en mm. Hg	Potentiel en volts	
			π	π corr.
Acide chlorhydrique 0,1 n	0,005	772	0,7042	0,7043
	0,005	772	0,7042	0,7043
	0,005	770	0,7045	0,7046
Citrate de sodium	0,005	762	0,7036	0,7038
	0,005	762	0,7036	0,7038
	0,005	762	0,7036	0,7038
Mélange de phosphates	0,005	762	0,7043	0,7045
Moyenne : 0,7044				

L'accord excellent entre les potentiels des différents éléments montre à l'évidence que le potentiel des éléments de ce type est indépendant de la concentration en ions hydrogène. De plus, ceci prouve l'exactitude avec laquelle les électrodes à quinhydrone prennent le potentiel correct. Dans le chapitre 4 nous verrons, que les électrodes formés avec la solution de citrate de sodium n'ont pas la même stabilité que les autres électrodes examinées ci-dessus. Pour cette raison, les observations faites avec des solutions de citrate de sodium sont exceptées du calcul des moyennes indiquées dans les tableaux 3 et 4. Outre cela les mesures montrent un accord tout à fait suffisant entre les potentiels des électrodes 0,005 moléculaires de quinhydrone et des électrodes d'une concentration en quinhydrone plus élevée, le terme « solide » indiquant des solutions saturées de quinhydrone, c'est-à-dire d'une concentration moléculaire d'environ 0,018.

4. — DÉTERMINATION DES CONCENTRATIONS DES IONS HYDROGÈNE A L'AIDE DE L'ÉLECTRODE A QUINHYDRONE.

On sait que la concentration des ions hydrogène d'une solution ou d'un liquide pur est un caractère très important. Dans une solution aqueuse neutre, à 18°, les concentrations en ions hydrogène et en ions hydroxyle sont de la même grandeur et égales à environ 10^{-7} . De plus, le produit des concentrations de ces deux espèces d'ions étant à 18° 10^{-14} , dans une solution acide on a $[H^+] > 10^{-7}$ et $[OH^-] < 10^{-7}$. Dans des solutions alcalines ce sont les ions hydroxyle qui prédominent. Donc, la mesure de la concentration des ions hydrogène d'une solution nous fixera sur l'acidité ou l'alcalinité de cette solution par un processus tout différent d'un titrage ordinaire de l'acide ou de la base présente.

Le dosage des ions hydrogène est habituellement pratiqué à l'aide d'une « électrode à hydrogène », en contact soit avec une autre électrode à hydrogène dont la concentration en ions hydrogène est connue, soit avec une électrode à calomel dont le potentiel par rapport à une telle électrode est donné. A côté de la méthode électrométrique, il existe d'autres méthodes, parmi lesquelles la méthode colorimétrique, étudiée surtout par S. P. L. SÖRENSEN. La méthode colorimétrique, étant un mode opératoire tout à fait empirique, ne peut remplacer la méthode électrométrique que dans des cas spéciaux. Mais comme la méthode électrométrique ne peut pas être employée si les solutions à examiner contiennent des corps qui peuvent être réduits par l'hydrogène en présence du noir de platine de l'électrode, le problème se pose de construire des électrodes susceptibles de donner des indications exactes, même dans de semblables circonstances. Nous venons de voir d'abord que la pression d'hydrogène de l'électrode à quinhydrone est infime et que dans cette électrode nous ne nous servons pas de platine platiné.

Nous allons voir que, grâce à ces deux caractères de l'électrode à quinhydrone, nous pouvons l'utiliser pour le dosage des ions hydrogène dans une série de cas où l'électrode à hydrogène usuelle ne peut pas être employée.

Suivant la notation de SÖRENSEN nous désignerons par p_H le nombre opposé de l'exposant de la puissance de 10 exprimant la concentration des ions hydrogène, c'est-à-dire que si nous avons $[H^+] = 10^{-p}$, nous mettrons $p_H = p$. Pour p_H SÖRENSEN propose le nom d'exposant des ions hydrogène.

Si dans un élément formé par la combinaison d'une électrode à calomel décijnormale avec une électrode à hydrogène, où la pression d'hydrogène humide est égale à 1 atmosphère et où la concentration des ions hydrogène est $[H^+] = 10^{-p_H}$, l'électrode à calomel a un voltage de π_p par rapport à l'électrode à hydrogène, on a, d'après des mesures électrométriques faites à 18° par SÖRENSEN et ses collaborateurs :

$$p_H = \frac{\pi_p - 0,3377}{0,0577} \quad (I)$$

Or si, au lieu de l'électrode à hydrogène nous faisons usage d'une électrode à quinhydrone, nous trouverons pour cette électrode un potentiel π_Q par rapport à l'électrode à calomel. De plus, nous savons, d'après le tableau 4, que le potentiel de l'électrode à quinhydrone à 18° est supérieur de 0,7044 volt au potentiel de l'électrode à hydrogène sec sous une pression de 1 atmosphère. En comptant avec de l'hydrogène humide ce voltage sera diminué de 0,0002 volt. Sa valeur est alors 0,7042 volt.

Alors nous avons :

$\begin{array}{c} \text{Hg}^2\text{Cl}_2, n/10\text{KCl} \mid \text{Quinhydrone} \\ \text{Quinhydrone} \mid \text{H}^2 \\ \hline \text{Hg}^2\text{Cl}_2, n/10\text{KCl} \mid \text{H}^2 \end{array}$	$\begin{array}{c} - \pi_Q \\ + 0,7042 \\ \hline \pi_p = 0,7042 - \pi_Q. \end{array}$
--	--

En remplaçant π_p dans l'équation (I) ci-dessus, par $0,7042 - \pi_0$ nous avons :

$$p_H = \frac{0,3665 - \pi_0}{0,0577} \quad (II)$$

Si l'on se sert d'une électrode à calomel 3,5 normale au lieu d'une électrode à calomel décinormale, cette expression subit un changement dû au fait que le potentiel de l'électrode décinormale dépasse de 0,0845 volt celui de l'électrode 3,5 normale. Dans ce cas nous avons ainsi :

$$p_H = \frac{0,4510 - \pi_0}{0,0577} \quad (III)$$

où π_0 indique le potentiel de l'électrode à quinhydron par rapport à l'électrode à calomel 3,5 normale.

Il faut remarquer que ces expressions ne sont valables qu'à 18°. Si l'électrode à calomel employée est 0,1 n on se sert de la formule II, tandis que si l'électrode à calomel est 3,5 n, on se sert de la formule III. On voit, d'après ces expressions, qu'en opérant avec l'électrode 3,5 normale, π_0 serait nul, si $p_H = 7,82$, et en opérant avec l'électrode à calomel décinormale π_0 serait nul si $p_H = 6,35$. Alors, si l'on se sert d'une électrode à calomel 3,5 normale, l'inversion de signe du potentiel de l'élément mesuré a lieu hors du domaine d'utilisation de l'électrode à quinhydron, tandis que cette inversion se réalise en ce domaine si l'on se sert de l'électrode à calomel décinormale.

5. — APPLICATIONS DE L'ÉLECTRODE A QUINHYDRON ILLUSTRÉES PAR DES EXEMPLES.

Ce n'est que l'expérience qui peut délimiter le domaine d'application de l'électrode à quinhydron. Les essais déjà décrits ci-dessus nous démontrent que, dans une série de cas où l'électrode à hydrogène est aussi applicable, on peut profiter du mode opératoire bien plus commode et rapide

offre par l'électrode à quinhydrone sans sacrifier en rien l'exactitude.

Mais outre cet avantage de l'électrode à quinhydrone, nous verrons que l'on peut, avec cette électrode, mesurer les concentrations des ions hydrogène dans des solutions d'espèces chimiques contenant dans leur molécule des groupements soit éthyléniques soit acétyléniques.

A titre d'exemples nous allons examiner des solutions d'acide acrylique, crotonique, fumarique, maléique et phénylpropionique. De plus nous verrons que l'électrode à quinhydrone produit aussi des potentiels bien définis et constants dans des solutions d'acides halogénés; les acides chloracétique, iodopropionique nous servent d'exemples de cette catégorie.

Même dans des solutions diluées d'acide azotique où dans des mélanges de cet acide et d'acide chlorhydrique des potentiels bien définis et constants sont obtenus. Tous les corps énumérés ci-dessus présentent des caractères chimiques qui empêchent l'emploi de l'électrode à hydrogène usuelle pour mesurer les concentrations des ions hydrogène dans des solutions de ces corps.

Nous verrons également que dans une solution de glycolle acidulée avec de l'acide chlorhydrique on peut doser la concentration des ions hydrogène de manière que, dans ces circonstances, la fonction amine n'interfère pas avec la quinhydrone.

S'il s'agit d'appliquer l'électrode à quinhydrone dans des circonstances qui ne permettent pas un contrôle des résultats obtenus à l'aide des mesures faites par une autre méthode, il faut d'abord constater que les potentiels de plusieurs électrodes d'une même composition ne s'écartent pas l'une de l'autre de plus de *quelques dixièmes de millivolt*, et aussi constater que le potentiel d'une telle électrode est *indépendant de la concentration de la quinhydrone*.

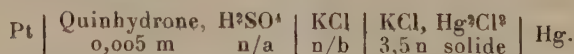
On sait que des potentiels de diffusion s'établissent au

contact de deux solutions de concentration ionique différente. Ce sont surtout les ions hydrogène qui, grâce à leur grande vitesse de migration, produisent des potentiels de diffusion relativement élevés. Pour la détermination électrométrique des ions hydrogène, soit à l'aide de l'électrode à hydrogène usuelle, soit par le mode opératoire indiqué ici, il faut éliminer le potentiel de diffusion, si sa valeur est de plus d'un ou deux dixièmes de millivolt, ce qui aura lieu quand il s'agit de solutions dont la concentration en ions hydrogène est assez élevée. L'élimination du potentiel de diffusion est aisément effectuée suivant la méthode indiquée par N. BJERRUM ⁽¹⁾, à savoir en intercalant entre les deux solutions en question, soit une solution 3,5 normale de chlorure de potassium, soit une solution 1,75 normale de ce même sel, après quoi on fait l'extrapolation par addition de la différence entre les deux potentiels trouvés.

EXEMPLES DE DÉTERMINATION D'IONS HYDROGÈNE.

a. — *Acide sulfurique*

Les concentrations des ions hydrogène de l'acide sulfurique 0,1 n et 0,002 n employés dans le chapitre 3 n'étant pas connues, je les ai déterminées avec l'électrode à quinhydrone : j'ai effectué des mesures avec deux électrodes A et B, A₁ et B₁, portant sur chacune de ces dilutions. Les potentiels de diffusion sont assez importants dans ces circonstances, je les ai éliminés. Pour cette raison j'ai déterminé le voltage de l'élément :



en intercalant soit une solution de KCl 3,5 normale, soit une solution 1,75 normale du même sel (Tableau 5).

(1) *Z. phys. Ch.* LIII, 428 (1905).

Les voltages π observés à 18° sont résumés dans le tableau 5 ci-dessous.

Tableau 5

Electrode	H ₂ SO ₄ n/a	KCl n/b	Potentiel en volts
A	0,1	3,5	0,3799
B	0,1	3,5	0,3798
A	0,1	1,75	0,3764
B	0,1	1,75	0,3763
A ₁	0,02	3,5	0,3461
B ₁	0,02	3,5	0,3461
A ₂	0,02	1,75	0,3442
B ₂	0,02	1,75	0,3442

La valeur extrapolée serait alors pour l'acide sulfurique n/10 : $\pi_0 = 0,3843$ volt. d'où nous calculons $p_H = 1,171$, et pour l'acide sulfurique n/50 : $\pi_0 = 0,3480$, qui nous donne $p_H = 1,785$. Ainsi l'acide sulfurique n/10 a le degré de dissociation $\alpha = 0,67$, et l'acide sulfurique n/50 a le degré de dissociation $\alpha = 0,80$.

b. — Citrate de sodium.

Comme on l'a déjà signalé, l'électrode à quinhydrone préparée avec une solution de citrate de sodium n'est pas aussi stable que d'autres électrodes de ce genre. Néanmoins les dosages faits à l'aide de l'électrode à quinhydrone dans des solutions de citrate de sodium ne diffèrent que dans des proportions négligeables de ceux faits à l'aide de l'électrode à hydrogène. Mais le potentiel de l'électrode baisse peu à peu.

J'ai examiné trois électrodes A, B et C préparées avec une solution 0,1 moléculaire de citrate disodique.

Leurs potentiels furent mesurés par rapport à deux électrodes a calomel 3,5 normales, dont les potentiels ne s'écartèrent pas de plus de 0,01 millivolt. Dans le tableau 6,

indique le temps après l'introduction de l'élément mesuré dans le thermostat (18°), et π indique les voltages correspondants de l'élément. Le potentiel de diffusion est si minime, qu'il est inutile d'en tenir compte.

Tableau 6.

Potentiel π en volt.

Electrode.	$t = 0 \text{ h. } 25'$	$1 \text{ h. } 10'$	$2 \text{ h. } 10'$	$23 \text{ h. } 10'$
A	0,1652	0,1646	0,1641	
B	0,1650	0,1645	0,1640	
C	0,1649	0,1645	0,1639	0,1602
Moyenne	0,1651			

D'après la première série de mesures on calcule :

$$p_{\text{H}} = 4,955.$$

Suivant les observations de SÖRENSEN, faites à l'aide de l'électrode à hydrogène, p_{H} pour la solution examinée serait 4,958. L'accord entre les deux valeurs est excellent et l'écart ne dépasse pas les limites de l'exactitude des déterminations, faites à l'aide de l'électrode à hydrogène. J'ajouterai que les voltages observés après 1 h. 10 m. donnent pour p_{H} des valeurs assez concordantes.

c. — Solution de phosphates.

La solution de phosphates employée était préparée avec le mélange de phosphate de sodium et de potassium mentionné dans le chapitre 3 (voir tableaux 3 et 4). J'ai préparé séparément deux solutions 0,005 moléculaires de quinhydrone dans la solution de phosphates ; avec l'une des solutions j'ai formé trois électrodes A_1 , A_2 et A_3 , avec l'autre deux électrodes B_1 et B_2 . Les électrodes furent mesurées dans l'élément



le potentiel de diffusion étant négligeable.

Les voltages π observés à différentes époques après l'introduction de l'élément dans le thermostat (18°) sont indiqués au tableau 7.

Tableau 7.

Potentiel π en volt

Electrode	0 h. 30'	5 h. 30'
A ₁	0,0585	0,0585
A ₂	0,0585	0,0584
A ₃	0,0584	0,0584
B ₁	0,0585	
B ₂	0,0584	
Moyenne :	0,0585.	

De la valeur trouvée pour π_0 se calcule

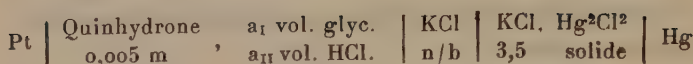
$$p_H = 6,802.$$

Suivant SÖRENSEN la solution examinée doit donner $p_H = 6,81$ et, d'après une détermination de p_H faite au moyen de l'électrode à hydrogène, la valeur était 6,79, de sorte que la valeur obtenue avec l'électrode à quinhydrone se trouve entre ces deux valeurs très peu différentes l'une de l'autre.

d. — Glycocolle.

Mes expériences ont porté sur deux solutions de glycocolle acidulées, obtenues en mélangeant une solution aqueuse 0,1 moléculaire de glycocolle et de chlorure de sodium avec une solution décimale d'acide chlorhydrique. L'un des mélanges contenait 5 volumes de la solution de glycocolle et 5 volumes de la solution d'acide chlorhydrique, tandis que l'autre était formé en mélangeant 8 volumes et 2 volumes des composants respectifs. Avec chacune des solutions furent constituées deux électrodes (A₁ et A₂, B₁ et B₂).

Dans l'élément



furent observées à 18° les potentiels indiqués par le tableau 8.

Tableau 8.

Electrode	a_I vol. glyc.	a_{II} vol. HCl	n/b	potentiels en volt.
A ₁	5	5	3,5	0,3384
A ₂	5	5	3,5	0,3385
A ₁	5	5	1,75	0,3382
A ₂	5	5	1,75	0,3381
B ₁	8	2	3,5	0,2822
B ₂	8	2	3,5	0,2821
B ₁	8	2	1,75	0,2821
B ₂	8	2	1,75	0,2821

En éliminant le potentiel de diffusion par extrapolation, nous tirons de ces mesures, pour le mélange de 5 volumes de glyocolle et 5 volumes d'acide chlorhydrique :

$$\pi_Q = 0,3390 \text{ volt et } p_H = 1,938.$$

D'après les déterminations de SÖRENSEN, la valeur de p_H serait également 1,938.

Pour le mélange de 8 volumes de solution de glyocolle et de 2 volumes d'acide chlorhydrique on trouve :

$$\pi_Q = 0,2822 \text{ et } p_H = 2,922.$$

D'après SÖRENSEN la valeur serait 2,925.

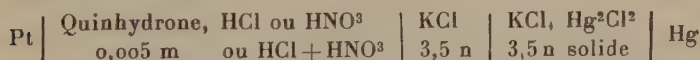
Ces valeurs sont tout à fait concordantes.

e. — Ions nitriques.

Avec une électrode à hydrogène on ne peut pas songer à déterminer les concentrations des ions hydrogène dans une solution contenant des ions nitriques : l'action réductrice qu'exercerait l'hydrogène sous l'influence du noir de platine fausserait en effet les résultats.

A l'aide de l'électrode à quinhydrone on peut, grâce à la pression infime d'hydrogène de cette électrode, déterminer des ions hydrogènes dans une solution d'acide azotique diluée, et même dans un mélange d'acide azotique et d'acide chlorhydrique. Ces deux acides étant de même force, il faut qu'ils donnent des potentiels égaux l'un à l'autre dans des électrodes à quinhydrone, pourvu que le titre de la solution d'acide soit le même dans les électrodes comparées.

Comme il semblait aussi important de comparer les électrodes contenant de l'acide azotique avec des électrodes contenant de l'acide chlorhydrique que de déterminer les concentrations des ions hydrogènes, je n'ai pas restreint mes recherches à une détermination du potentiel entre l'électrode à quinhydrone contenant de l'acide azotique et l'électrode à calomel, mais j'ai également déterminé le potentiel d'une électrode à quinhydrone contenant de l'acide chlorhydrique à la même concentration moléculaire que celle de l'acide azotique, de façon que les potentiels produits par les deux électrodes comparées soient mesurés dans des conditions tout à fait identiques. Les électrodes mesurées contenaient de l'acide chlorhydrique 0,1 n, de l'acide azotique 0,1 n ou un mélange à volumes égaux des deux acides. L'élément mesuré était donc :



Les potentiels en volts observés à 18° se trouvent dans les tableaux 9 et 10.

Tableau 9.

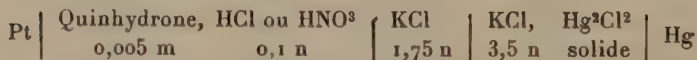
Acide	Titre	Temps en heures		
		0 h.	0 h. 30'	28 h. 30'
HCl	0,1 n	0,3880	0,3880	0,3878 volt
»	»	0,3879	0,3880	0,3875 »
HNO ³	0,1 n	0,3880	0,3877	0,3874 »
»	»	0,3881	0,3877	

Tableau 10.

Acide	Titre	Temps en heures		
		0 h.	0 h. 40'	21 h.
HCl	0,1 n	0,3882	0,3880	0,3880 volt
»	»	0,3882		
HCl+HNO ³	0,1 n	0,3882	0,3881	
»	»	0,3881	0,3880	0,3880 »
»	»	0,3882	0,3881	0,3879 »

Ces observations nous montrent qu'on obtient, avec l'acide azotique et avec le mélange de cet acide et de l'acide chlorhydrique, des électrodes à quinhydrone extrêmement bien définies et constantes. Elles nous montrent de plus un accord excellent entre les potentiels produits par ces acides et le potentiel de l'électrode à quinhydrone contenant de l'acide chlorhydrique au même titre mais ne contenant pas d'acide azotique. En outre elles témoignent de la facilité avec laquelle on peut reproduire l'électrode à quinhydrone, les potentiels obtenus ici avec des solutions décimales d'acide chlorhydrique s'accordant tout à fait bien avec ceux indiqués dans le tableau 2.

Ayant constaté l'accord entre les potentiels des éléments formés avec de l'acide chlorhydrique et les potentiels obtenus avec de l'acide azotique, on ne doit cependant pas en tirer la conclusion que les concentrations des ions hydrogène sont les mêmes dans les deux solutions d'acide en question. Il faut envisager la possibilité qu'une différence éventuelle entre les potentiels de diffusion créés par les deux acides puisse compenser une différence éventuelle entre les potentiels propres des deux électrodes. Pour cette raison j'ai mesuré le potentiel de l'élément :



en employant les quatre mêmes électrodes, dont les poten-

tiels sont indiqués dans le tableau 9 ci-dessus. Les potentiels observés sont :

HCl	0,1 n	0,3840 volt
"	"	0,3841 "
HNO ³	0,1 n	0,3844 "
"	"	0,3845 "

Les différences entre les potentiels et ceux qui furent obtenus en intercalant dans le système la solution 3,5 n de KCl (voir tableau 9) sont pour l'acide chlorhydrique 0,1 n : 0,0040 et 0,0038 volt ; ces différences s'accordent très bien avec les valeurs provenant du tableau 2.

Pour l'acide azotique 0,1 n les différences sont de 0,0036 et 0,0036 volt.

Les valeurs extrapolées seront donc :

pour HCl	0,1 n	0,3919 volt
pour HNO ³	0,1 n	0,3917 "

La petite différence entre ces deux potentiels peut être due à une différence très faible entre les concentrations des ions hydrogène des deux solutions d'acide en question, mais celle-ci est si faible qu'elle est de l'ordre des erreurs d'expérience.

J'ai encore comparé des électrodes à quinhydrone formées avec de l'acide chlorhydrique ou azotique 0,01 n et 0,001 n. Pour ce qui est des électrodes 0,01 normales, leurs potentiels ne s'écartèrent pas l'un de l'autre de plus de 0,0002 volt. Quant aux voltages des électrodes 0,001 normales, ils ne s'écartèrent pas entre eux de plus de 0,0005 volt, ce potentiel étant précisément la limite d'exactitude, qu'on pouvait obtenir avec des solutions aussi diluées.

De ces mesures et de celles du tableau 2 (chapitre 2), on tire pour HCl 0,1 n les valeurs de p_H 1,024, 1,028 et 1,029, tandis que la valeur exacte serait 1,038. En ce qui touche la cause de la différence entre ces valeurs, il faut envisager la

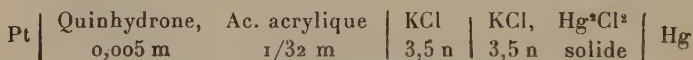
possibilité que la constante 0,3377 de la formule de SÖRENSEN (chapitre 4) ne soit pas exacte. La valeur 0,3377 présente la moyenne d'une série de valeurs trouvées, qui s'écartent assez notablement l'une de l'autre.

D'après mes mesures nous obtiendrons les valeurs 0,3369, 0,3371 et 0,3372. Ces chiffres se trouvent compris entre ceux déterminés par SÖRENSEN et la valeur 0,3367, qui fut trouvée par M. BJERRUM ⁽¹⁾.

Quoi qu'il en soit, j'ai adopté pour les calculs, dans ce mémoire, la valeur employée par SÖRENSEN dans ses recherches, afin de pouvoir comparer mes mesures faites à l'aide de l'électrode à quinhydrone avec celles de SÖRENSEN, qui sont faites à l'aide des électrodes à hydrogène. La comparaison est possible parce que les valeurs de p_H trouvées suivant l'une ou l'autre des deux méthodes ont varié de la même quantité selon que l'on se sert de l'un ou de l'autre des chiffres mentionnés ci-dessus. Néanmoins, à mon avis, de nouvelles recherches sont nécessaires pour préciser ce point particulier,

f. — Acide acrylique.

Avec cet acide furent constituées trois électrodes, qui furent mesurées à 18° dans l'élément



Dans le tableau 11 se trouvent les potentiels observés.

Tableau 11.

Temps en heures	Potentiels en volt		
0 h. 15'	0,2823	0,2820	0,2821
20 h.	0,2822	0,2820	0,2816

⁽¹⁾ Z. phys. ch., LIII, 432.

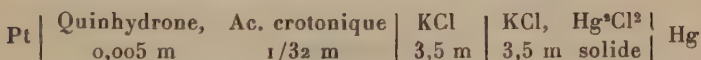
On voit que le potentiel est bien constant. La moyenne de la première série de mesures étant 0,2822 volt, nous avons :

$$p_H = 2,93.$$

OSTWALD (1) a déterminé le degré de dissociation d'une solution 1/32 moléculaire d'acide acrylique en mesurant sa conductibilité. On en tire $p_H = 2,89$, valeur s'accordant bien avec la valeur trouvée ci-dessus.

g. — Acide crotonique.

Une solution 1/32 moléculaire de cet acide fut examinée (électrode A) ; mais comme la conductibilité assez faible de cette solution n'a pas permis de mesurer des potentiels avec une exactitude de 0,1 millivolt, j'ai mesuré en outre trois électrodes B₁, B₂ et B₃ contenant une solution 1/32 moléculaire d'acide crotonique et de chlorure de potassium. Les électrodes furent examinées à 18° dans l'élément



Les potentiels des éléments sont indiqués dans le tableau 12.

Tableau 12.

Temps en heures : 0 h. 15' 1 h. 30' 2 h. 15' 18 h.

Electrode	Potentiels en volt		
A	0,2713	0,2715	0,2715
B ₁	0,2722	0,2720	
B ₂	0,2720	0,2718	
B ₃	0,2716	0,2714	

La valeur 0,2713 volt correspond à $p_H = 3,11$. La moyenne des potentiels obtenus avec les électrodes B₁, B₂ et B₃ à 0 h. correspond à $p_H = 3,10$.

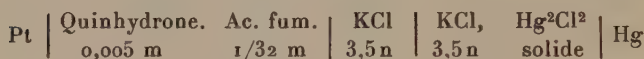
La dissociation de l'acide crotonique a été déterminée par

(1) *Z. phys. ch.*, III, 273, 1889.

OSTWALD ⁽¹⁾ et par WHITE et JONES ⁽²⁾. D'après les mesures de WHITE et JONES, qui doivent être regardées comme les plus exactes, le degré de dissociation de l'acide crotonique 1/32 moléculaire serait, à 12°, 0,0256, et à 25° 0,259, d'où l'on calcule pour 18° $p_H = 3,10$, valeur s'accordant très bien avec les valeurs de p_H trouvées ci-dessus.

h. — *Acide fumarique.*

L'acide fumarique fut examiné à 18° à l'aide de l'élément :



(électrodes A_1 , A_2 et A_3) et à l'aide d'un élément analogue, mais contenant l'acide fumarique à la concentration 1/128 moléculaire (électrodes B_1 et B_2). Les potentiels trouvés sont indiqués dans le tableau 13.

Tableau 13.

Temps en heures : 0 h. 15' 2 h. 15' 3 h. 15'.

Concentration moléculaire d'acide	Electrode	Potentiels en volt	
1/32	A_1	0,3252	0,3251
1/32	A_2	0,3253	0,3252
1/32	A_3	0,3252	0,3252
1/128	B_1	0,3020	0,3019
1/128	B_2	0,3019	0,3019

Cela nous donne pour la solution 1/32 moléculaire $p_H = 2,18$ et pour la solution 1/128 moléculaire $p_H = 2,58$.

Pour la solution 1/32 moléculaire on trouve, d'après les déterminations du degré de dissociations faites par Ost-

⁽¹⁾ *L. c.*, p. 241.

⁽²⁾ *Am. Chem. Journ.*, 44, II, 178, 1910,

WALD ⁽¹⁾ $p_H = 2,28$, et d'après les déterminations faites par WHITE et JONES ⁽²⁾ $p_H = 2,29$, tandis que pour la solution 1/128 moléculaire les déterminations par WHITE et JONES nous donnent $p_H = 2,63$. Vu qu'il s'agit d'un acide *bibasique*, l'accord doit être regardé comme satisfaisant.

i. — Acide maléique.

L'acide maléique fut examiné à 18° dans des solutions $\frac{1}{16}$, $\frac{1}{32}$ et $\frac{1}{128}$ moléculaires dans l'élément :

Pt	Quinhydrone 0,005 m	Ac. mal. 1/16 m	KCl 3,5 n	KCl, Hg ² Cl ² 3,5 n solide	Hg
----	------------------------	--------------------	--------------	--	----

et les mêmes éléments avec les concentrations $\frac{1}{32}$ et $\frac{1}{128}$ moléculaires de l'acide en question. Les potentiels trouvés sont donnés par le tableau 14.

Tableau 14.

Concentration moléculaire de l'acide maléique	Temps en heures	Potentiels en volt
1/16	0 h. 15'	0,3546
1/16	2 h. 15'	0,3544
1/32	0 h. 15'	0,3429
1/32	2 h. 15'	0,3427
1/128	0 h. 15'	0,3168
1/128	2 h. 15'	0,3161

Nous tirons de là $p_H = 1,87$ pour la solution 1/32 moléculaire et $p_H = 2,33$ pour la solution 1/128 moléculaire. D'après les déterminations de la conductibilité de ces solutions faites par WHITE et JONES ⁽³⁾ les valeurs seraient 1,81

⁽¹⁾ L. c., p. 380.

⁽²⁾ L. c., p. 174.

⁽³⁾ L. c., p. 173.

et 2,25. Comme l'acide maléique est bibasique, l'accord doit être considéré comme satisfaisant.

j. — *Acide β -phénylpropiolique.*

Les quatre acides organiques examinés ci-dessus sont des combinaisons éthyléniques, tandis que l'acide phénylpropiolique fut choisi comme exemple d'une combinaison acétylénique. On sait que l'acide phénylpropiolique est aisément transformé en acide cinnamique ou en acide phénylpropionique, soit par le zinc et un acide, soit par l'hydrogène en présence d'un catalyseur. Néanmoins, une électrode à quinhydrone qui contient l'acide phénylpropiolique a un potentiel bien constant et défini.

A cause de la solubilité très faible de l'acide phénylpropiolique il fallait l'employer en solution assez diluée. L'électrode fut examinée à 18° par mesure du voltage de l'élément :

Pt	Quinhydrone	Ac. phén.-propiol.	KCl	KCl, Hg ² Cl ²	Kg
	0,005 m	0,01 n	3,5 n	3,5 n solide	

Les potentiels obtenus à 18° avec trois électrodes à quinhydrone se trouvent dans le tableau 15.

Tableau 15.

Temps en heures

0 h. 15'	0 h. 45'
0,3193 volt	0,3193 volt
0,3194 »	0,3193 »
0,3194 »	0,3194 »

D'après cela on calcule $p_H = 2,28$.

D'après les déterminations de la constante de dissociation faites par OSTWALD (1) p_H est justement égal à 2,28.

(1) *L. c.*, p. 279.

k. — *Acide monochloracétique et acide β -iodopropionique.*

Ces acides furent examinés à 18° dans des éléments du type :

Pt	Quinhydrone 0,005 m	Acide org. 0,05 n	KCl 3,5 n	KCl 3,5 n	Hg ² Cl ² solide	Hg
----	------------------------	----------------------	--------------	--------------	---	----

Les potentiels des éléments se trouvent dans le tableau 16. Les électrodes qui contiennent de l'acide chloracétique sont désignées par les symboles A₁ et A₂, les électrodes à acide β -iodopropionique par B₁, B₂ et B₃.

Tableau 16.

Acide	Electrodes	Temps en heures	
		0 h. 15'	0 h. 45'
Monochlor- acétique.	A ₁	0,3314 volt	0,3313 volt
	A ₂	0,3310 »	0,3311 »
β -iodopro- pionique.	B ₁	0,2979 »	0,2976 »
	B ₂	0,2981 »	0,2977 »
	B ₃	0,2981 »	0,2977 »

Quant aux valeurs trouvées dans le cas de l'acide chloracétique, il faut en retrancher le potentiel de diffusion. Cela nous donne le potentiel 0,3315 volts auquel correspond $p_H = 2,12$. D'après les mesures de la conductibilité p_H serait de 2,18⁽¹⁾.

Pour l'acide β -iodopropionique les potentiels trouvés correspondent à $p_H = 2,65$; tandis que les déterminations de la conductibilité donnent la valeur 3,18.

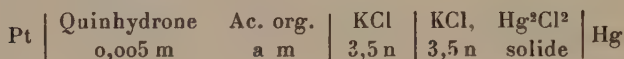
L'écart entre les valeurs obtenues à l'aide des diverses méthodes est important. Mais comme on sait que les déterminations des degrés de dissociation des acides halogénés à l'aide des conductibilités ne sont pas très exactes, il me

(1) L. c., p. 176.

semble qu'il faut regarder les valeurs obtenues à l'aide de l'électrode à quinhydrone comme les plus exactes.

1. — *Acide dibromosuccinique et isodibromosuccinique.*

Des électrodes formées avec ces acides furent examinées soit dans l'élément :



soit dans des éléments analogues, mais contenant une solution 1,75 n de KCl intercalée entre les électrodes parce qu'il faut ici éliminer le potentiel de diffusion, qui, grâce à la dissociation importante de ces acides est assez élevé.

La concentration de l'acide bibromosuccinique n'était que 0,025 moléculaire, parce que cet acide n'est que faiblement soluble dans l'eau. L'acide isodibromosuccinique, qui est plus soluble, fut employé en solution 0,05 moléculaire.

Les potentiels observés à 18° se trouvent dans le tableau 17. Les électrodes formés avec de l'acide dibromosuccinique sont désignés par A₁, A₂ et A₃, les électrodes contenant de l'acide isodibromosuccinique sont désignés par B₁ et B₂.

Tableau 17.

	Electrodes	KCl	Temps en heures	
			0 h. 15'	0 h. 45'
Acide dibromo- succinique 0,025 m	A ₁	3,5 n	0,3510 volt	0,3510 volt
	A ₂	»	0,3508 »	
	A ₃	»	0,3509 »	0,3509 »
	A ₃	1,75 n	0,3492 »	
	B ₁	3,5 n	0,36125 »	0,36124 »
	B ₂	»	0,36122 »	0,36122 »
	B ₃	»	0,36118 »	0,36120 »
Acide isodibromo- succinique 0,05 m	B ₂	1,75 n	0,35930 »	

En éliminant par extrapolations les potentiels de diffusion, nous avons pour l'acide dibromosuccinique, le potentiel 0,8525 volts et pour l'acide isodibromosuccinique le potentiel 0,3526 volt.

Nous obtenons ainsi pour l'acide dibromosuccinique la valeur $p_H = 1,705$. D'après la constante de dissociation, déterminée par CHANDLER ⁽¹⁾, la valeur serait 1,82. Comme il s'agit d'un acide bibasique, l'accord doit être considéré comme satisfaisant.

Quant à l'acide isodibromosuccinique, les mesures nous donnent la valeur $p_H = 1,573$. A l'aide de la constante de dissociation déterminée par B. HOLMBERG ⁽²⁾, on calcule que p_H serait de 1,77. L'écart important entre ces deux valeurs est probablement, ici comme dans le cas des autres acides bibasiques, dû à ce que la détermination de la conductibilité ne donne pas des valeurs très exactes, quand il s'agit d'acides autres que les acides monobasiques.

Comme les potentiels des électrodes à quinhydrone contenant l'acide isodibromosuccinique, ne s'écartent que de quelques centièmes de millivolt, il me semble naturel de me fier de préférence aux déterminations faites à l'aide de l'électrode à quinhydrone.

6. — LE POTENTIEL D'HYDROGÉNATION DE LA TOLUQUINHYDRONE

Le potentiel d'hydrogénation de la toluquinhydrone fut déterminé à 18° et à 25° en employant des solutions de toluquinhydrone dans de l'acide sulfurique soit 0,1 n, soit 0,2 n.

Deux électrodes à toluquinhydrone furent mesurées dans l'élément :

Pt	Toluquinhydrone 0,005 m	H ² SO ⁴ 0,1 n	H ² SO ⁴ 0,1 n	H ² SO ⁴ , H ² 0,1 n	Pt.
----	----------------------------	---	---	--	-----

⁽¹⁾ *Am. Chem. Journ.*, 30, 694 ; 1908.

⁽²⁾ *Jour. pr. Ch.*, II, 84, 161 ; 1911.

Les voltages des éléments étaient à 18° et 771 mm. : 0,6504 et 0,6506 volt, à 25° et 769 mm. : 0,6457 et 0,6455 volt.

Les voltages des éléments correspondants, mais contenant de l'acide sulfurique 0,02 n, étaient à 18° et 769 mm : 0,6505 et 0,6504 volt, à 25° et 769 mm. : 0,6452 et 0,6450 volt.

De ces potentiels trouvés nous calculons pour les éléments correspondant à l'hydrogène sec sous 760 mm. de mercure.

H^2SO^4		
	0,1 n	0,02 n
18°	0,6506 volt	0,6506 volt
25°	0,6458 »	0,6453 »

Nous voyons qu'à une température donnée le potentiel d'une électrode à toluquinhydrone par rapport à une électrode à hydrogène est indépendant de la concentration des ions hydrogène, pourvu que cette concentration soit la même dans les deux électrodes d'un même élément.

Le potentiel d'hydrogénation fut aussi déterminé à l'aide de l'élément :

Pt	Tolu-	H^2SO^4	H^2SO^4	H^2SO^4	Quinhy-	Pt
	quinhydrone				drone	
	0,005 m	0,1 n	0,1 n	0,1 n	0,005 m	

c'est-à-dire en remplaçant l'électrode à hydrogène par l'électrode à quinhydrone (benzoquinhydrone). Deux électrodes à toluquinhydrone et deux électrodes à benzoquinhydrone furent employées.

A 18° les potentiels des électrodes à toluquinhydrone ne s'écartèrent pas entre eux de plus 0,03 millivolt et ceux des électrodes à benzoquinhydrone de plus de 0,04 millivolt l'un de l'autre. Le voltage de l'élément formé par une électrode à toluquinhydrone et une électrode à benzoquinhydrone était — 0,0536 volt.

A 25° la différence de potentiel entre les deux électrodes à

toluquinhydrone était de 0,13 millivolt, et la différence de potentiel entre les deux électrodes à benzoquinhydrone était de 0,10 millivolt. Le potentiel entre l'électrode à toluquinhydrone et l'électrode à benzoquinhydrone à 25° était de — 0,0538 volt.

Dans le chapitre 3 nous avons trouvé que le potentiel d'une électrode à benzoquinhydrone par rapport à une électrode à hydrogène est 0,7044 volt à 18° et 0,6990 volt à 25°. En partant de ces chiffres nous calculons pour le potentiel correspondant de l'électrode à toluquinhydrone ;

à 18° : 0,6508 volt

à 25° : 0,6452 »

Ces valeurs s'accordent assez bien avec les valeurs indiquées ci-dessus qui ont été déterminées, directement à l'aide de l'électrode à hydrogène. Les moyennes de toutes les déterminations sont :

à 18° : 0,6507 volt

à 25° : 0,6454 »

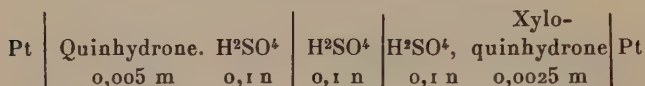
7. — LE POTENTIEL D'HYDROGÉNATION DE LA XYLOQUINHYDRONE.

Il est difficile de former des électrodes à xyloquinhydrone de potentiels constants et concordants, parce que la xyloquinhydrone est très peu soluble dans l'eau et parce qu'elle est assez vite oxydée par l'oxygène de l'air atmosphérique. De plus, il semble difficile de préparer de la xyloquinhydrone suffisamment pure pour les recherches en question. Mais en employant le mode opératoire suivant, j'ai réussi à former des électrodes à xyloquinhydrone bien définies.

Une solution aqueuse d'acide sulfurique 0,1 n était privée de l'oxygène dissous par un courant d'anhydride carbonique, préalablement lavé dans une solution 0,1 n, d'acide sulfurique, ce qui permettait d'éviter la concentration par évapora-

tion de la solution sulfurique soumise aux essais ultérieurs. Cette solution sulfurique, ainsi privée d'oxygène, a été ensuite versée dans un flacon rempli d'anhydride carbonique, qui contenait des quantités équivalentes de xyloquinone et de xylohydroquinone. Les quantités de celles-ci et d'acide sulfurique étaient calculées de telle sorte qu'en agitant le mélange on obtienne une solution 0,0025 moléculaire de xyloquinhydrone. Cette solution fut aspirée dans des vases électrodes, remplis d'anhydride carbonique.

Avec deux solutions préparées indépendamment l'une de l'autre l'on a constitué deux électrodes (A_1 et A_2 , B_1 et B_2), qui furent mesurées à 18° et à 25° dans l'élément :



Les résultats mesurés sont indiqués dans le tableau 18.

Tableau 18.

Temps en heures	Température	Potentiels en volt			
		A_1	A_2	B_1	B_2
0	18°	0,1029	0,1028	0,1031	0,1030
1/4	25°	0,1031	0,1030		
1 1/2	25°	0,1031	0,1030		
19	25°	0,1030	0,1028		
19 1/2	18°	0,1029	0,1031		

On voit : 1° que le mode opératoire indiqué donne une électrode assez constante ; 2° que les solutions se retrouvent toujours identiques bien que l'on n'ait pas employé la xyloquinhydrone elle-même, mais des quantités calculées de ses composants.

De plus, le voltage de l'élément étant le même à 18° et à 25° , le coefficient de température de l'électrode à xyloquinhydrone doit être le même ou presque le même que celui de l'électrode à benzoquinhydrone.

A l'aide du potentiel connu de l'électrode à quinhydrone

par rapport à l'électrode à hydrogène (voir tableaux 3 et 4), nous calculons que le potentiel d'hydrogénation de la xyloquinhydrone serait 0,6014 volt à 18° et 0,5960 volt à 25°.

8. — COMPARAISON DES POTENTIELS D'HYDROGÉNATION DES DIVERSES QUINHYDRONES.

Considérons les potentiels d'hydrogénation trouvés pour les trois quinhydrones examinées. En désignant ce potentiel pour la benzoquinhydrone par π_Q , pour la toluquinhydrone par π_T , et pour la xyloquinhydrone par π_X , nous avons :

Temp.	π_Q	π_T	π_X
18°	0,7044	0,6507	0 6014
25°	0,6990	0,6454	0,5960
$\pi_{18} - \pi_{25}$	0,0054	0,0053	0,0054

L'accord entre les variations des divers potentiels avec la température est très intéressant. L'écart entre les trois valeurs de $\pi_{18} - \pi_{25}$ doit être considéré comme négligeable, l'exactitude des mesures ne dépassant pas 0,1 millivolt.

De plus, à 18° nous avons $\pi_Q - \pi_T = 0,0537$ volt et $\pi_T - \pi_X = 0,0593$ volt ; ceci montre que la variation de potentiel due à l'introduction du premier groupement méthyle est inférieure à celle qui est due à l'introduction du second groupement méthyle.

En calculant de la façon indiquée, les tensions d'hydrogène de la toluquinhydrone et de la xyloquinhydrone dans les solutions examinées, nous avons pour les pressions d'hydrogène P_Q , P_T et P_X des trois quinhydrones en question :

Temp.	P_Q	P_T	P_X
18°	10 — 24,40	10 — 22,54	10 — 20,83
25°	10 — 23,64	10 — 21,83	10 — 20,16

On voit que la benzoquinhydrone a la pression la plus basse, tandis que c'est à la xyloquinhydrone que correspond la pression la plus élevée.

En calculant à l'aide des potentiels d'hydrogénation indiqués ci-dessus les affinités d'hydrogénation pour 1 molécule-gramme des quinhydrone, nous avons :

	Affinités d'hydrogénation	
	18°	25°
Benzoquinhydrone . .	32,46 cal.	32,21 cal.
Toluquinhydrone . . .	29,99 »	29,74 »
Xyloquinhydrone . . .	27,72 »	27,46 »

Par la voie synthétique ainsi que par la comparaison des chaleurs d'hydrogénation des quinones, M. A. VALEUR ⁽¹⁾ a constaté qu'une quinone à poids moléculaire faible déshydrogène une hydroquinone à poids moléculaire plus élevé. Les résultats donnés ci-dessus nous montrent que la loi d'action mutuelle des quinones et des hydroquinones ne doit pas être exprimée de cette façon.

Si l'on mélange une solution d'une quinone $R'O^2$ et une solution d'une hydroquinone quelconque $R''O^2H^2$, la quinone oxydera toujours une partie de l'hydroquinone, même si la quinone correspond à un poids moléculaire plus élevé que l'hydroquinone. La réaction se poursuivra jusqu'à ce qu'il se soit formé assez de l'hydroquinone $R'O^2H^2$ et de la quinone $R''O^2$, pour que le mélange de quinone et d'hydroquinone correspondant à R' ait la même pression d'hydrogène que le mélange de quinone et d'hydroquinone correspondant à R'' . Pour mieux expliquer le processus nous allons présenter un exemple.

Pour la benzoquinone et la benzohydroquinone nous avons (voir chapitre premier) :

$$\frac{[C^6H^4O^2H^2]}{[C^6H^4O^2]} \cdot k' = P_0$$

où à 18° : $k' = 10^{-24,40}$. P_0 représente la pression d'hydro-

(1) *Annales de chimie et de Physique*, 7^e série, t. XXI, 554, 573 ; 1900.

gène correspondant aux concentrations d'hydroquinone et de quinone, représentées par $[C^6H^4O^2H^2]$ et $[C^6H^4O^2]$.

De la même façon nous avons pour la toluhydroquinone et la toluquinone:

$$\frac{[CH^3.C^6H^3O^2H^2]}{[CH^3.C^6H^3O^2]}.k'' = P_T$$

où à 18° : $k'' = 10^{-22,54}$ et P_T est la pression d'hydrogène.

Dans un mélange des quatre corps il y a équilibre, si $P_Q = P_T$, c'est-à-dire si :

$$\frac{[C^6H^4O^2H^2]}{[C^6H^4O^2]} \cdot \frac{[CH^3.C^6H^3O^2]}{[CH^3.C^6H^3O^2H^2]} = \frac{k''}{k'} = \frac{10^{-22,54}}{10^{-24,40}} = 10^{1,86}.$$

Si les concentrations initiales des corps en réaction sont données, leurs concentrations dans l'état d'équilibre sont déterminées par cette équation.

Supposons que les concentrations initiales soient A' et B' pour la benzohydroquinone et la benzoquinone et qu'elles soient A'' et B'' pour la toluhydroquinone et la toluquinone. Par la réaction il se forme et se transforme exactement le même nombre u de molécules de quinone et d'hydroquinone. Alors, dans l'état d'équilibre à 18° nous avons :

$$\frac{A' + u}{B' - u} \cdot \frac{B'' + u}{A'' - u} = 10^{1,86}$$

ce qui nous permet de déterminer u et A' , B' ; A'' et B'' étant donnés, et aussi $A' + u$, $B' - u$, etc., c'est-à-dire les concentrations d'équilibre.

Si nous considérons le cas spécial où nous partons de benzoquinone et de toluhydroquinone en concentrations égales, nous avons :

$$B' = A'' = 1 \quad \text{et} \quad A' = B'' = 0,$$

et :

$$\frac{u^2}{(1-u)^2} = 10^{1,86}; \quad \frac{u}{1-u} = 8,51.$$

Alors, dans un tel mélange il y a équilibre si :

$$\frac{[\text{C}^6\text{H}^4\text{O}^2\text{H}^2]}{[\text{C}^6\text{H}^4\text{O}^2]} = \frac{[\text{CH}^3.\text{C}^6\text{H}^3\text{O}^2]}{[\text{CH}^3.\text{C}^6\text{H}^3\text{O}^2\text{H}^2]} \approx 8,51.$$

Il va de soi que le mélange d'équilibre aurait la même composition aussi bien en partant de benzohydroquinone et de toluquinone en concentrations équimoléculaires ou en partant des deux quinhydrones en concentrations égales.

De plus nous voyons que la loi qui règle la réaction entre ces corps s'exprime comme suit : *Une quinone déshydrogène toujours partiellement une hydroquinone correspondant à une autre quinone. Une quinhydrone déterminée déshydrogène une autre quinhydrone de poids moléculaire plus élevé.*

9. — LES CHALEURS D'HYDROGÉNATION DES QUINONES DANS LEUR TRANSFORMATION EN HYDROQUINONES.

A l'aide des potentiels d'hydrogénation indiqués dans le chapitre précédent on peut calculer la chaleur dégagée par la réaction.



Le calcul se fait à l'aide de la formule connue :

$$T. \frac{d\pi}{dT} . 23044 \nu = \pi . 23044 \nu - U,$$

où T représente la température absolue à laquelle le potentiel est π , ν le nombre d'équivalents et U la chaleur dégagée.

α. Transformation de la benzoquinone en hydroquinone

Pour la benzoquinone nous avons trouvé $\pi_{18} = 0,7044$ volt et $\pi_{25} = 0,6990$ volt. Alors pour $T = 291$ on a :

$$\frac{d\pi}{dT} = -0,000771.$$

Cela nous donne :

$$U = 42,8 \text{ cal.}$$

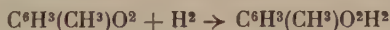
La chaleur d'hydrogénation fut déterminée par HABER et

Russ ⁽¹⁾, qui calculent que l'énergie d'hydrogénation serait 183 kilojoules, ce qui est équivalent à 43,7 cal.

De plus, M. A. VALEUR ⁽²⁾ a calculé que, d'après les mesures des chaleurs de combustion faites par BERTHELOT et RECOURA, la chaleur d'hydrogénation serait 41,9 cal., tandis que BERTHELOT et WERNER ont trouvé la valeur 43 cal. par l'action du brome sur l'hydroquinone. En réduisant la quinone avec de l'acide sulfureux, M. A. VALEUR a obtenu la valeur 44,6 cal. En comparant ces valeurs très différentes l'une de l'autre, il faut bien remarquer qu'une erreur de 0,0001 volt dans la détermination de $\pi_{18} - \pi_{25}$ correspond à 0,2 cal. C'est exclusivement l'erreur dans la détermination du coefficient de température $\frac{d\pi}{dT}$, qui a une influence essentielle sur l'exactitude de la détermination électrométrique de la chaleur d'hydrogénation, une erreur de 0,0004 volt dans π_{18} ne correspondant qu'à 0,02 cal.

β. *Transformation de la toluquinone en toluhydroquinone*

Pour la réaction :



nous avons trouvé $\pi_{18} = 0,6507$ volt, $\pi_{25} = 0,6454$ volts et ainsi $\frac{d\pi}{dT} = -0,000757$, d'où nous calculons :

$$U = 40,1 \text{ cal.}$$

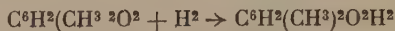
M. A. VALEUR, qui a déterminé les chaleurs de combustion de la toluquinone et de la toluhydroquinone, a donné pour la chaleur d'hydrogénation 37,4 cal. La différence entre ce chiffre et celui que j'ai trouvé ne s'explique pas par une erreur correspondante dans la détermination électrométrique.

⁽¹⁾ L. c., 307.

⁽²⁾ L. c., 474.

γ. Transformation de la xyloquinone en xylohydroquinone.

Pour la réaction :



nous avons trouvé $\pi_{18} = 0,6014$ volt, $\pi_{25} = 0,5960$ volt et ainsi $\frac{d\pi}{dT} = -0,000771$. Nous en tirons :

$$U = 38,1 \text{ cal.}$$

10. — LA DISSOCIATION DES QUINHYDRONES.

Dans une solution aqueuse d'une quinhydrone se trouve à la fois la *quinhydrone* et ses produits de dissociation, *quinone* et *hydroquinone*. Pour la benzoquinhydrone la constante de dissociation K serait exprimée par :

$$K = \frac{[\text{C}^6\text{H}^4\text{O}^2] \cdot [\text{C}^6\text{H}^4\text{O}^2\text{H}^2]}{[\text{C}^6\text{H}^4\text{O}^2] \cdot [\text{C}^6\text{H}^4\text{O}^2\text{H}^2]}$$

Pour les autres quinhydrones on aurait des expressions analogues.

La constante K peut être déterminée comme suit. Dans deux solutions saturées de quinhydrone, mais dont l'une contient un excès de quinone ou d'hydroquinone, les concentrations totales de quinone et d'hydroquinone sont déterminées par voie titrimétrique. Supposons que les concentrations moléculaires de quinone soient A_1 et A_2 et que les concentrations moléculaires d'hydroquinone soient B_1 et B_2 . Si la concentration inconnue de quinone non dissociée est u , on a :

$$K = \frac{(A_1 - u) \cdot (B_1 - u)}{u} = \frac{(A_2 - u) \cdot (B_2 - u)}{u}$$

ou :

$$u = \frac{A_1 B_1 - A_2 B_2}{(A_1 + B_1) - (A_2 + B_2)}.$$

Dans le tableau 19 sont indiquées sous A et sous B les concentrations trouvées pour A₁, B₁, A₂, B₂, etc., sous A — *u* et B — *u* les valeurs correspondantes des produits de dissociation, *u* étant après l'essai 1 et 2 égale à 0,00126 molécule par litre et après l'essai 1 et 3 égale à la même valeur de 0,00126 molécule par litre. Dans la colonne K on trouve les valeurs de la constante de dissociation K calculées d'après chaque essai. Le dissolvant était H²SO⁴ 0,01 n.

Tableau 19

Dissociation de la benzoquinhydrone à 25°

N°		Concentration moléculaire totale de		Concentration moléculaire des produits de dissociation		Cons- tante de dissoc. K
		A	B	A- <i>u</i>	B- <i>u</i>	
1	Quinhydrone . . .	0,01808	0,01808	0,01682	0,01682	0,224
2	Excès de quinone. .	0,1121	0,00382	0,1108	0,00256	0,225
3	» d'hydroquinone	0,01072	0,03118	0,00946	0,02982	0,224

D'après l'essai 1 nous pouvons calculer le degré de dissociation α de la benzoquinhydrone dans une solution saturée à 25° dans l'acide sulfurique 0,1 n. On a :

$$\alpha = \frac{A_1 - u}{A_1} = 0,93.$$

D'après LUTHER et LEUBNER (¹), la solubilité de la quinhydrone dans l'eau serait 0,018 molécule par litre à 25°, la concentration de quinhydrone non dissociée serait 0,0013 molécule par litre, la constante de dissociation 0,23. Ces valeurs s'accordent très bien avec les valeurs indiquées dans le tableau ci-dessus.

La constante de dissociation de la toluquinhydrone fut déterminée de la même façon. Les mesures se trouvent dans le tableau 20.

(¹) *Journ. pr. Ch.*, II, 85, 314,

Tableau 20

Dissociation de la toluquinhydrone à 25°

N°		Concentration moléculaire totale de		Concentration moléculaire des produits de dissociation		Cons- tante de dissoc. $\bar{K}$
		A	B	A-u	B-u	
1	Toluquinhydrone . .	0,04194	0,04177	0,0306	0,0305	0,091
2	Excès d'hydroquinone	0,03088	0,05853	0,0206	0,0482	0,096
3	» de quinone. .	0,07964	0,02481	0,0693	0,0145	0,098

La température des expériences était 25°, le dissolvant de l'acide sulfurique 0,01 *n*. A l'aide des essais 1 et 2 on trouve $u = 0,0098$; à l'aide de 1 et 3 : $u = 0,0108$; moyenne : $u = 0,0103$.

La moyenne des valeurs trouvées pour la constante de dissociation étant $K = 0,095$, la constante de dissociation de la benzoquinhydrone dépasse le double de celle de la toluquinhydrone. Si nous regardons la solution employée dans l'essai n° 1 comme une solution de toluquinhydrone pure, le degré de dissociation α d'une telle solution à 25° serait :

$$\alpha = 0,73.$$

II. — EXAMEN ANALYTIQUE ET ÉLECTROMÉTRIQUE DES CORPS EMPLOYÉS.

Avant de conclure je dois indiquer comment j'ai vérifié la pureté des corps employés dans les recherches ; car les potentiels des électrodes à quinhydrone dépendent de la pureté des quinhydrone employées. Je les ai examinées au point de vue de leur composition chimique et par comparaison électrométrique avec divers échantillons de benzoquinhydrone.

La benzoquinhydrone employée dans les recherches ci-dessus fut préparée suivant les indications de M. A. VALEUR,

et j'ai pu constater qu'en employant cette méthode on obtient une préparation extrêmement pure. La toluquinhydrone a été préparée de la même manière. Quant à la xyloquinhydrone — dérivée du p-xylène — ce corps ne fut pas employé tel quel, mais, comme je l'ai déjà indiqué, je me suis servi d'un mélange de xyloquinone et xylohydroquinone.

Examen chimique

Le dosage des quinones et hydroquinones se fait d'après la méthode indiquée par M. A. VALEUR ⁽¹⁾. Dans une solution acide les quinones mettent en liberté l'iode de l'iodure de potassium, tandis que dans des solutions bicarbonate-alcalines les hydroquinones réduisent l'iode à l'état d'ion iode. Ainsi on peut aisément doser soit une quinone, soit une hydroquinone par voie titrimétrique. Cependant ce n'est que dans les cas où il s'agit des hydroquinones que la méthode de VALEUR peut être appliquée aux solutions diluées en question. Pour cette raison je me suis servi de la méthode indiquée par KNECHT et HIBBERT ⁽²⁾ pour le dosage des *quinones* en les titrant avec du trichlorure de titane en solution dans l'alun ferrique.

On trouvera ci-dessous les résultats des déterminations.

1. Benzoquinhydrone

a. Solution de 0 g. 2180 de benzoquinhydrone dans 100 cm³ d'eau :

Concentration moléculaire trouvée : quinone, 0,01005 ; hydroquinone, 0,00997. Calculée : quinone, 0,01000 ; hydroquinone, 0,01000.

b. Solution saturée à 25° en 0,1 N H²SO⁴ :

Concentration moléculaire trouvée : quinone, 0,01821 ; hydroquinone, 0,01820.

⁽¹⁾ *L. c.*

⁽²⁾ *Ber.* XLIII, 3.455 ; (1910).

c. Solution saturée à 25° en eau distillée :

Concentration moléculaire trouvée : quinone, 0,01830 ;
hydroquinone, 0,01828.

On voit que la quinhydrone, quand on l'a préparée suivant la technique de M. VALEUR, est constituée, très exactement par des quantités équimoléculaires de quinone et d'hydroquinone, fait déjà constaté par l'auteur cité.

De plus on voit que l'écart entre la solubilité trouvée pour la benzoquinhydrone dans H^2SO^4 0,1 n et celle dans l'eau distillée ne dépasse pas les limites de l'exactitude analytique.

2. Toluquinone

Solution de 0 g. 1220 de toluquinone dans 100 cm³ d'eau.

Concentration moléculaire trouvée : 0,01003.

— calculée : 0,01000.

3. Toluhydroquinone

Solution de 0 g. 1240 de toluhydroquinone dans 50 cm³ d'eau :

Concentration moléculaire trouvée : 0,01995.

— calculée : 0,02000.

La pureté de la *toluquinhydrone* découle des déterminations indiquées par l'essai n° 1 dans le tableau 20.

4. Xyloquinone.

Solution de 0 g. 1360 de xyloquinone dans une petite quantité d'alcool, diluée à 100 cm³ avec de l'eau :

Concentration moléculaire trouvée : 0,01004.

— calculée : 0,01000.

5. Xylohydroquinone

Solution de 0 g. 1380 de xylohydroquinone dans un peu d'alcool, diluée à 100 cm³ avec de l'eau :

Concentration moléculaire trouvée : 0,00995.

— calculée : 0,01000.

Examen électrométrique

Considérant les applications proposées pour l'électrode à quinhydrone il est important de savoir l'exactitude avec laquelle on peut produire de la quinhydrone donnant des électrodes à potentiels concordants.

En supposant qu'à une température déterminée et en employant un dissolvant déterminé le potentiel ne dépende que de la proportion entre la concentration d'hydroquinone et la concentration de quinone, il est possible de calculer le potentiel entre deux électrodes contenant de l'hydroquinone et de la quinone de concentrations données, mais différentes.

La pression d'hydrogène d'une solution de quinone et d'hydroquinone étant :

$$P_2 = K. \frac{[C^6H^4O^2H^2]}{[C^6H^4O^2]},$$

le potentiel $\Delta\pi$ entre deux électrodes différentes à quinone et hydroquinone, dont la température et le dissolvant sont les mêmes, mais dont les concentrations de quinone et d'hydroquinone sont différentes, peut être déterminée à l'aide de la formule :

$$\Delta\pi = 0,0000992. T. \log K \frac{[C^6H^4O^2H^2]'}{[C^6H^4O^2]'} - \\ - 0,0000992. T. \log K \frac{[C^6H^4O^2H^2]''}{[C^6H^4O^2]''},$$

où T représente la température absolue à laquelle a été fait l'essai en supposant que $[C^6H^4O^2]' = [C^6H^4O^2H^2]'$, c'est-à-dire que l'une des électrodes contient de la *quinhydrone pure*, nous avons à 18° (T = 291), en posant $\frac{[C^6H^4O^2H^2]}{[C^6H^4O^2]} = f$:

$$\Delta\pi = - 0,0000992. 291. \log f,$$

d'où nous calculons les valeurs correspondantes de f et de $\Delta\pi$, qui se trouvent dans le tableau 21.

Tableau 21

$f = 1,01$	$\Delta\pi = - 0,00012$ volt.
1,02	- 0,00025 -
1,03	- 0,00037 -
1,04	- 0,00049 -
1,05	- 0,00061 -
1,10	- 0,00119 -

On voit par là que l'on peut préparer la quinhedrone à un degré de pureté tout à fait suffisant pour l'emploi électrométrique. On voit de plus qu'une interaction entre l'un ou l'autre des composants de la quinhedrone et un constituant quelconque de la solution examinée ne peut changer que très peu le potentiel.

Pour constater définitivement la reproduction facile d'une quinhedrone bien définie au point de vue électrométrique, j'ai examiné deux préparations faites suivant la méthode de M. VALEUR par deux personnes différentes après un intervalle de six mois. Avec l'une des préparations furent formées deux électrodes A_1 et A_2 , avec l'autre trois électrodes B_1 , B_2 et B_3 .

Le dissolvant était l'acide sulfurique 0,1 n, et la concentration de quinhedrone était 0,005 moléculaire. Les potentiels entre ces électrodes se trouvent dans le tableau 22.

Tableau 22

A_1/A_2	0,00002 volt.
A_1/B_1	0,00000 -
A_1/B_2	0,00002 -
A_1/B_3	0,00002 -
A_2/B_2	0,00005 -

L'accord est excellent. De plus, pendant mes recherches, j'ai examiné d'autres préparations de quinhedrone, toujours faites d'après la méthode de M. VALEUR, et j'ai pu constater qu'elles ne s'écartaient pas l'une de l'autre de plus d'un dixième de millivolt. On voit par là que la quinhedrone peut

être préparée avec des propriétés constantes et définies au point de vue de sa composition quantitative aussi bien qu'au point de vue électrométrique.

Les recherches résumées ci-dessus ne portent que sur des solutions assez diluées. Dans des solutions plus concentrées soit d'acide soit de sels neutres, les deux composants de la quinhydrone peuvent être influencés à un degré différent par les acides ou les sels, de sorte que l'on ne peut pas utiliser l'électrode à quinhydrone pour la détermination des concentrations des ions hydrogène. Il faut alors employer des électrodes qui soient saturées non seulement avec de la quinhydrone mais aussi avec l'un ou l'autre de ses composants.

M. S. P. L. SØRENSEN, dont j'ai souvent cité les recherches dans le présent travail, m'a fait savoir, qu'après la publication de mon mémoire en danois en novembre 1920 il a étudié l'électrode à quinhydrone avec des solutions plus concentrées que celles que j'ai examinées, et qu'il publiera ses expériences dans les *Annales de Chimie*.

En outre, j'ai examiné — en collaboration avec M. H. LUND — des électrodes qui sont saturées tant avec de la quinhydrone qu'avec l'un ou l'autre de ses composants, et nous avons trouvé un mode opératoire bien pratique, qui nous permet de déterminer des concentrations d'ions hydrogène dans des solutions plus concentrées que celles des solutions examinées ci-dessus. Nous publierons ces recherches dans un second mémoire.

*Laboratoire de chimie de l'Université
de Copenhague.*

Novembre 1920.

RECHERCHES SUR L'ACROLÉINE

INTRODUCTION

Dès le début de la guerre des gaz, au printemps de 1915, l'emploi de l'acroléine, dont les propriétés agressives sont bien connues, fut envisagé. On savait que cette substance était très instable, s'altérant spontanément et parfois très rapidement. Il fallait donc, avant toutes choses, trouver le moyen de la stabiliser.

J'ai d'abord pu établir, avec l'active collaboration de M. Adolphe Lepape, un premier procédé de stabilisation : il consiste à conduire la préparation de l'acroléine (déshydratation de la glycérine par le bisulfate de potasse) avec un ensemble de précautions qui permettent, d'une part, la formation spontanée de substances stabilisantes, et, d'autre part, l'élimination des substances nuisibles. En fait, le produit ainsi obtenu, qui a donné lieu à une importante fabrication industrielle, est susceptible de se conserver très longtemps sans altération notable.

Le problème de la stabilisation de l'acroléine n'était cependant pas entièrement résolu. Malgré ses multiples avantages, notre procédé présentait, en effet, un grand défaut : la nature des substances stabilisantes restait mystérieuse, et il n'était donc pas possible d'en déterminer la proportion, ni par conséquent de la modifier en cas de déficit ou d'excès. Certes, nos expériences avaient été multipliées, nos essais de préparation avaient porté sur des échantillons de glycérine aussi variés que possible, mais toujours nous avions obtenu un produit dont la stabilité dépendait beaucoup plus des condi-

Ann. de Chim., 9^e série, t. XV (Mars-Avril 1921).

tions de la préparation que de la qualité des matières premières. Il y avait donc intérêt à poursuivre l'étude de la stabilisation de l'acroléine, en vue de pouvoir éviter à coup sûr toute surprise et d'être en mesure de stabiliser, à volonté, les stocks fabriqués, le jour où, par suite de circonstances imprévues, ils pourraient se trouver menacés d'altération profonde. Ce travail particulièrement délicat, j'ai été assez heureux pour pouvoir le mener à bien, grâce à la collaboration de MM. Charles Dufraisse, Paul Robin et Jean Pougnet.

Nos recherches vont être développées dans une série de chapitres ⁽¹⁾. Tout d'abord, nous parlerons en détail des différents modes d'altération spontanée de l'acroléine que nous avons observés, ainsi que de divers procédés de stabilisation signalés par quelques auteurs. Nous exposerons ensuite les observations et les expériences qui nous ont conduits à une stabilisation empirique, et nous décrirons le procédé de préparation auquel elles ont servi de base. En étudiant le mélange stabilisant contenu dans l'acroléine industrielle, nous avons découvert une classe de corps définis doués individuellement de propriétés stabilisantes; nous ferons un exposé complet de ce travail, en le faisant suivre de celui de nos nombreuses expériences de vérification garantissant l'efficacité de ces stabilisateurs.

On trouvera, en outre, à la fin de ce mémoire, l'exposé de différentes recherches, d'ordre physico-chimique ou chimique, que j'ai effectuées sur l'acroléine, avec la collaboration de MM. A. Boutaric, Ch. Dufraisse, P. Robin, et Et. Boismenu.

CHARLES MOUREU.

(1) Un résumé en a paru dans quelques notes à l'Académie des sciences (*G. R.* 169 (1919), 621, 705, 885, 1068 ; 170 (1920), 26).

CHAPITRE PREMIER. — Les modes d'altération spontanée de l'acroléine

par MM. CHARLES MOUREU et CHARLES DUFRAISSE.

L'altérabilité de l'acroléine est extrême. Cette substance est dans un état d'équilibre éminemment instable, comparable, jusqu'à un certain point, à celui d'un cône dressé sur son sommet. Il suffira de variations extrêmement faibles dans les influences extérieures pour que la transformation soit précipitée dans un sens plutôt que dans un autre : c'est ainsi qu'il pourra arriver que des traces minimales d'impuretés modifieront entièrement l'allure des phénomènes. On conçoit dès lors toutes les difficultés susceptibles de se présenter au cours des recherches ayant trait aux transformations de l'acroléine. Une semblable étude exige, si l'on veut éviter toute cause d'erreur, un grand nombre d'observations entourées des précautions les plus minutieuses.

Bien que les altérations de l'acroléine aient été déjà signalées par divers auteurs, nous jugeons utile d'en donner une description succincte : les nombreuses expériences que nous avons effectuées sur ce sujet nous ont, en effet, permis de classer les faits déjà connus, d'élucider quelques points obscurs et d'apporter un certain nombre d'observations nouvelles. Cet exposé aura, en outre, l'avantage de préciser les données du problème qu'il s'agit de résoudre : la stabilisation de l'acroléine.

Nous estimons que les modes d'altération spontanée de l'acroléine peuvent se ramener pratiquement à deux : la transformation en résine insoluble et la transformation en résine soluble.

A. — TRANSFORMATION EN RÉSINE INSOLUBLE (DISACRYLE)

Description du phénomène. — Quand on rectifie avec soin un échantillon d'acroléine sèche, on obtient un liquide

parfaitement limpide. Mais, au bout d'un temps variant de quelques minutes à quelques heures, on voit apparaître un trouble, puis un précipité blanc, auquel Redtenbacher ⁽¹⁾, le premier auteur qui l'ait observé, donna le nom de *disacryle*. Peu à peu, le précipité devient plus abondant, plus compact, et il envahit toute la masse liquide. Le phénomène se poursuit ainsi jusqu'à la disparition complète de l'acroléine.

Il est curieux de constater que, bien que la transformation du liquide en disacryle se produise avec contraction, tous les récipients de verre où sont faites les observations se trouvent brisés tôt ou tard, quelle que soit leur épaisseur, comme si l'évolution du phénomène entraînait une dilatation ou un foisonnement. On remarque, en outre, que les morceaux du récipient brisé continuent à se fragmenter tant que le disacryle qui leur est adhérent se trouve imprégné d'acroléine. On trouvera plus loin l'explication que nous proposons pour cette étrange particularité.

Propriétés du disacryle. — Au début de son apparition, le disacryle se présente tantôt sous la forme de flocons légers, tantôt sous celle d'une poussière dense ténue, qui se rassemble au fond du récipient et prend l'aspect au microscope d'un amas de petites sphères transparentes. Vers la fin de la transformation, il est constitué par une masse légère ayant parfois une contexture fibreuse, douce au toucher et se laissant pulvériser entre les doigts. On l'obtient aussi parfois en masses concrétionnées, brillantes, dures, élastiques, rappelant l'ivoire; ce dernier aspect s'observe toujours sur les parties en contact avec la surface du verre, mais sur une faible épaisseur.

Sans odeur ni saveur, le disacryle paraît être insoluble dans tous les solvants neutres. Lorsqu'il est de formation récente, il est un peu soluble dans l'acide nitrique concentré;

(1) *Lieb. Annal.*, 47 (1843), 141.

un excès d'eau, ajouté à la liqueur, précipite un produit blanc, que nous n'avons pas étudié. Soumis à l'action de la chaleur, il subit la destruction pyrogénée, avec formation de goudron et de résidu charbonneux ; on n'observe pas de fusion.

Nous n'avons pas réussi à effectuer le retour inverse du disacryle à l'acroléine.

Il n'est attaqué que très lentement à froid par les réactifs les plus violents, tels que l'acide sulfurique concentré, le mélange chromique, l'acide nitrique fumant et les alcalis caustiques.

Cause du phénomène. — La transformation en disacryle paraît être une modification réellement spontanée de l'*acroléine pure*. Quel que soit, en effet, le soin que nous ayons apporté à la purification de l'acroléine, nous ne sommes jamais parvenus à éviter la production du disacryle. Voici, à titre d'exemple, l'une des méthodes de purification que nous avons utilisées.

Un volume de 6 litres d'acroléine était soumis à une série de trois rectifications dans un appareil muni d'une colonne de Vigreux de 50 cm. de long. Chaque rectification était précédée d'un lavage avec une solution de bicarbonate de soude, puis d'une dessiccation sur le chlorure de calcium fondu. Les distillations étaient conduites très lentement, et l'on rejetait chaque fois le premier et le dernier quart ; la portion principale seule était donc soumise aux traitements ultérieurs. Pendant chacune de ces distillations, le thermomètre ne variait pas de plus d'un demi-degré. Finalement, on obtenait ainsi un demi-litre environ d'acroléine *très pure*. Un semblable échantillon ne restait jamais limpide pendant plus de douze heures, et la transformation en disacryle se poursuivait par la suite sans arrêt.

Le même résultat a toujours été obtenu quelle qu'ait été l'origine de l'acroléine étudiée.

Vitesse d'évolution du phénomène. — La vitesse de transformation de l'acroléine en disacryle est extrêmement variable. Nous allons passer en revue les facteurs principaux qui peuvent modifier cette vitesse : impuretés, chaleur, lumière.

a. Influence des impuretés. — Au cours de la préparation classique de l'acroléine (déshydratation de la glycérine par le bisulfate de potasse), il y a production d'une petite quantité de substances qui possèdent la propriété de favoriser la formation du disacryle. Ces substances, dont nous ignorons encore la nature, sont relativement volatiles, ou facilement entraînaibles par la vapeur d'acroléine sèche. On constate, en effet, que l'acroléine brute, distillée sans rectification, s'altère incomparablement plus vite qu'une acroléine purifiée avec les soins indiqués ci-dessus. C'est ainsi que l'un de nos échantillons très purs, conservé dans une armoire obscure pendant un an, n'était transformé que pour une proportion relativement faible, ne dépassant pas 20 pour 100 ⁽¹⁾, alors qu'à plusieurs reprises nous avons observé, en quelques semaines, la prise totale en masse d'échantillons préparés par simple distillation de l'acroléine brute.

b. Influence de la chaleur. — Cette influence est des plus nettes : elle accélère la formation du disacryle. On peut mettre le fait en évidence par les deux expériences suivantes : 1^o une acroléine récemment distillée et limpide est répartie en trois tubes : l'un d'eux est laissé comme témoin à la température ambiante, le second est maintenu dans la glacière, et le troisième est porté dans une étuve réglée à 40° ; on constate que le contenu du dernier tube se trouble généralement en moins d'une heure, tandis que le témoin peut rester limpide une dizaine d'heures et le liquide de la glacière deux jours ; 2^o on décante la partie liquide d'un échantillon en voie

(1) Le flacon s'est brisé dans la suite, subissant le sort de ceux où l'on conserve de l'acroléine en voie de transformation en disacryle.

de transformation et l'on en fait deux parts : l'une d'elles est distillée sous pression réduite à une température voisine de 0° , on n'observe qu'un résidu insignifiant ; l'autre portion est distillée à la pression normale, ce qui la maintient pendant quelque temps à une température voisine de 60° , et on obtient dans ce cas un résidu très volumineux de disacryle, qui rend même difficile la dernière partie de la distillation.

c. Influence de la lumière. — L'influence accélératrice de la lumière est déjà indiquée par la localisation des premiers flocons dans la partie des vases de verre exposée au plus fort éclaircissement. On peut la mettre nettement en évidence en exposant un tube d'acroléine à la lumière solaire : on constate que la transformation est beaucoup plus rapide que dans un tube témoin conservé à l'obscurité.

Ce phénomène nous a suggéré une explication des ruptures de flacons dont nous avons déjà parlé. Pendant la durée de la transformation, le disacryle se formera toujours d'une manière plus active, à cause de leur éclaircissement plus intense, dans les parties du liquide en contact avec le verre. Dans ces conditions, on conçoit que l'acroléine mouillant constamment par capillarité la surface du verre, le disacryle s'accumulera en se comprimant de plus en plus et formera, au contact des parois du récipient, cette couche mince, mais très dure, que nous avons précédemment signalée. Il suffira alors d'une légère variation de la température pour que la différence des dilatations entraîne la rupture du verre. Comme confirmation de cette manière de voir, il est à remarquer que rien de semblable ne s'est jamais produit quand l'acroléine a été enfermée dans des récipients métalliques, même peu résistants : la paroi de métal interceptant l'accès de la lumière, le disacryle se forme régulièrement dans toute la masse du liquide.

B. — TRANSFORMATION EN RÉSINE SOLUBLE
(ALTÉRATION VISQUEUSE)

Description du phénomène. — Quand l'acroléine subit la transformation que nous désignons sous le nom de transformation en résine soluble, on n'observe tout d'abord aucun changement dans l'aspect du liquide qui s'altère, car sa limpidité reste parfaite. On ne peut déceler ce genre d'altération que par la mesure de la densité, dont on constate l'accroissement, ou par la détermination du résidu poisseux qu'abandonne le produit à l'évaporation. Mais quand la proportion de résine augmente, le liquide perd de sa fluidité, et il devient de plus en plus sirupeux au fur et à mesure que la transformation progresse : il passe par toutes les phases de la viscosité, pour aboutir finalement à l'état d'une masse transparente dure et cassante, qui conserve longtemps l'odeur caractéristique de l'acroléine.

Les deux processus d'altération (disacryle et résine soluble) ne paraissent pas pouvoir se produire simultanément dans la même liqueur. En revanche, suivant les circonstances, les deux genres de transformations peuvent se succéder; il n'est pas rare d'observer, au début, la formation du disacryle et, par la suite, la production de résine soluble, de telle sorte que la masse visqueuse est opacifiée par des flocons de disacryle.

Cette remarque doit mettre en garde contre une cause d'erreur commise parfois : du fait que certaines substances maintenaient limpide l'acroléine, on a conclu qu'elles jouissaient de propriétés stabilisantes ; or, il ressort de nos expériences que le premier effet de l'addition d'une substance qui détermine l'altération visqueuse de l'acroléine est de supprimer la transformation en disacryle.

Propriétés de la résine soluble. — C'est une matière très soluble dans les alcools, les aldéhydes, les cétones, les acides

et les bases organiques, les éthers-sels, très peu soluble dans l'eau, les carbures d'hydrogène, les éthers-oxydes. Elle retient toujours fortement un peu d'acroléine, dont on ne la débarrasse pas complètement par chauffage à 100° dans le vide.

Cause du phénomène. — On a vu plus haut que la transformation en disacryle se produisait même dans l'acroléine très pure. Au contraire, la transformation en résine soluble n'a été observée que dans des échantillons impurs. D'essais très nombreux que nous avons faits en vue de rechercher l'action des impuretés, il ressort qu'une multitude de composés sont susceptibles de déterminer l'altération visqueuse de l'acroléine. Nous citerons tout d'abord les bases libres, dont l'action est d'autant plus rapide que la base est plus énergique et plus soluble dans l'acroléine. Viennent ensuite les sels métalliques : la résinification est produite par un grand nombre de sels, et la solubilité dans l'acroléine paraît ici encore jouer un rôle important quant à la vitesse du phénomène. Certains dérivés métalloïdiques peuvent agir comme les sels métalliques : nous citerons : l'hydrogène sulfure (*), de nombreux composés organiques azotés, les chlorures d'arsenic, d'antimoine, de bismuth, d'étain.

Les transformations spontanées que l'on observe dans les laboratoires doivent être rapportées soit aux impuretés provenant de la préparation : produits sulfurés, dérivés du plomb (quand on neutralise avec de l'oxyde de plomb), soit à l'alcalinité des récipients de verre (le verre pile, même lavé aux acides, détermine une altération parfois rapide), soit aux vapeurs alcalines (gaz ammoniac, bases organiques).

Vitesse d'évolution du phénomène. — L'activité des substances si diverses que nous venons d'énumérer est extrême-

(*) M. LERAFÉ a signalé que l'anhydride sulfureux altère très rapidement l'acroléine. L'action de l'acide sulfurique est tout autre : il se produit une réaction violente avec charbonnement de la masse.

ment variable. Certains produits agissent rapidement à des doses inférieures au millième, tandis que d'autres ont une action beaucoup plus lente, même à des concentrations supérieures au centième. On pourra donc observer toutes les gammes de vitesse, suivant la nature du réactif et sa concentration.

La chaleur semble accélérer la vitesse de la transformation. L'action de la lumière n'a pas été encore étudiée,

Conclusion

L'étude des modes d'altération spontanée de l'acroléine est loin d'être complète, et nous la poursuivons activement. Mais l'exposé que nous venons de faire suffit à montrer dans quelles voies on devra diriger les efforts pour parvenir à réaliser la stabilisation de l'acroléine : 1° on ajoutera à ce liquide un corps doué de propriétés stabilisantes contre la formation du disacryle ; 2° on éliminera avec soin toutes les impuretés susceptibles de déterminer l'altération visqueuse.

CHAPITRE II. — Recherches diverses sur la stabilisation de l'acroléine

A. — ETUDE CRITIQUE DE QUELQUES PROCÉDÉS PARTICULIERS DE STABILISATION DE L'ACROLÉINE

Par MM. CHARLES MOUREU et CHARLES DUFRASSE.

La stabilisation de l'acroléine, tant à cause de son intérêt théorique que de ses applications, a depuis longtemps attiré l'attention des chercheurs. Malgré cela, les procédés qui ont été préconisés sont en nombre très restreint.

Le premier procédé dont nous allons parler a été étudié par nous-mêmes, les autres ont été préconisés par divers autres auteurs.

Dans les pages qui vont suivre, nous envisagerons surtout la transformation en disacryle, la plus facile à observer et, du reste, la seule dont se soient occupés la plupart des auteurs.

Dilution. — Certaines observations faites avant nous tendent à prouver que l'acroléine s'altère moins en solution alcoolique qu'à l'état pur. Peut-être ce fait est-il dû à une action stabilisante de l'alcool ; nous pensons qu'il est dû surtout à un effet de la dilution. Nous n'avons encore pu qu'ébaucher l'étude systématique de l'influence de la dilution ; néanmoins, comme nous allons le montrer, quelques résultats très nets s'en dégagent quant à la stabilisation contre le disacryle.

a. Nous avons cherché comment variait la vitesse d'altération d'un même échantillon d'acroléine pour des dilutions variables obtenues avec un même solvant. A cet effet, nous avons mesuré, pour ces diverses solutions, le temps au bout duquel se manifestait le premier louche dû à la précipitation du disacryle. Ce phénomène à l'avantage d'être extrêmement net, et son observation est particulièrement facile et précise ; de plus l'insolubilité du disacryle dans tous les solvants permet de comparer entre elles toutes les expériences. Il semble se produire tout d'abord une solution colloïdale de disacryle, qui se coagule brusquement et d'une manière presque simultanée dans toutes les parties de la masse liquide ; le début de cette coagulation peut être observé avec une indétermination qui ne dépasse pas quelques secondes, tout au moins pour les très fortes concentrations en acroléine (de l'ordre de 80 pour 100).

D'après des expériences préliminaires faites en utilisant l'éther anhydre récemment redistillé, le temps au bout duquel apparaît le premier louche semble varier en raison inverse du carré de la concentration en acroléine. Ces essais n'ont pas été poursuivis, à cause de la présence dans les

poussières du laboratoire des corps stabilisateurs dont nous parlerons ultérieurement ; ces poussières, à l'action desquelles l'acroléine est extrêmement sensible, occasionnaient des perturbations dans la marche des expériences. Nous reprendrons cette étude dès que les circonstances nous permettront de prendre les précautions indispensables.

b. Mais les indications résultant des premiers essais ont reçu des vérifications pratiques qui en confirment la valeur. En effet, en admettant l'exactitude de ces données, la première apparition d'un précipité de disacryle dans une liqueur se produira au bout d'un temps très éloigné si la dilution de l'acroléine est notable : une solution à 1/2 se troublera déjà quatre fois moins vite que l'échantillon pur, et la solution à 1/10 100 fois moins vite. On voit ainsi que, lorsqu'on atteindra des dilutions de l'ordre de 1 pour 100, la durée de la limpidité se chiffrera par années ; et comme il ne s'agit ici que du début de l'altération, de semblables solutions se conserveront sans grande variation de titre d'une manière pratiquement indéfinie.

Un certain nombre d'observations pratiques faites sur des solutions aqueuses ou alcooliques d'acroléine ont montré le bien fondé de ces déductions : les solutions à 20 pour 100 se troublent en un temps variant de quelques jours à quelques semaines, les solutions à 10 pour 100 sont déjà beaucoup plus stables et gardent leur limpidité pendant plusieurs mois, et nous n'avons pas observé de trouble, après 10 mois, dans les solutions à 5 pour 100 ⁽¹⁾.

Acide sulfureux et sulfites. — D'après Kalle l'acide

⁽¹⁾ Il convient de rappeler que l'acroléine fixe, à chaud, les éléments de l'eau, en donnant l'aldéhyde hydracrylique $\text{CH}^2\text{OH} - \text{CH}^2 - \text{CHO}$ (NEF, *Lieb. Ann.*, 335 (1904), 321), et réagit sur trois molécules d'alcool en donnant le composé triéthoxylé $\text{CH}^3 - \text{CHOC}^2\text{H}^5 - \text{CH}(\text{OC}^2\text{H}^5)^2$ (ALSBERG, *Jahresb.* (1864), 495 ; NEWBURG et CHAMOT, *Amer. Chem. Journ.*, 12 (1890) 521 ; E. FISCHER et GIEBE, *Berichte*, 30 (1897), 3053). Or il est possible que ces mêmes réactions s'opèrent lentement à froid ; la dilution ne serait

sulfureux et les sulfites auraient la propriété de stabiliser les solutions d'acroléine (¹).

Remarquons tout d'abord que l'auteur ne paraît pas avoir envisagé autre chose que la stabilisation des solutions aqueuses. Or la concentration de l'acroléine dans les solutions aqueuses ne peut pratiquement pas dépasser 20 p. 100. Ce procédé de stabilisation ne présente donc, *à priori*, qu'un intérêt secondaire. Nous avons tenu néanmoins à faire quelques essais sur l'efficacité des stabilisants proposés.

Nous avons employé successivement l'anhydride sulfureux et le sulfite de calcium, dans les proportions de 0,5, 1 et 2 pour 100 d'acroléine. Les observations ont été faites sur des solutions aqueuses titrant en acroléine 1, 5, 10 et 20 pour 100. Les solutions ainsi obtenues ont été observées pendant huit mois ; l'altération qui s'y manifestait était comparée à celle des solutions témoins contenant simplement de l'acroléine en solution dans de l'eau distillée.

Deux constatations très nettes ont été faites :

1^o Loin de stabiliser l'acroléine, l'anhydride sulfureux favorise la transformation en disacryle dans les solutions aqueuses.

2^o Les solutions contenant du sulfite de calcium se comportent sensiblement comme les solutions témoins. En sorte que la stabilisation que l'auteur prétend avoir ainsi réalisée paraît être due uniquement à la dilution.

Composés azotés. — On a proposé, pour stabiliser l'acroléine, divers composés azotés : nitrite d'amyle, acide pierique, etc.

Nos recherches systématiques nous ont amenés à conclure qu'il est prudent d'éviter, pour cette substance, le contact de

alors qu'en partie la cause de la prolongation de la limpidité dans nos solutions aqueuses ou alcooliques d'acroléine.

(¹) Brevet allemand n° 109.053 (28 février 1899).

toute matière azotée, même si l'azote se trouve sous forme de combinaison oxygénée. Nous remarquerons d'abord que l'azote aminé exerce l'action générale des produits basiques, c'est-à-dire qu'il détermine la transformation visqueuse. Mais nous avons en outre reconnu la même action pour d'autres substances azotées, parmi lesquelles des composés où l'azote est lié à l'oxygène. Citons les observations suivantes :

Un échantillon d'acroléine, additionné le 7 février 1916, de 5 pour 100 de nitrite d'amylo, contenait, le 26 octobre 1916, 30,3 o/o de résine soluble, et, le 29 septembre 1917, 51,9 pour 100. Nous avons observé, en outre, que des concentrations plus élevées en nitrite d'amylo produisent rapidement la prise en masse de l'acroléine.

L'acide picrique (trinitrophénol) occasionne la transformation totale en quelques jours à la dose de 10 p. 100 et en quelques semaines à la dose de 5 pour 100.

De même, suivant la concentration, l'acide cyanhydrique et les nitriles déterminent plus ou moins rapidement la transformation visqueuse.

Nous pensons que la transformation visqueuse produite dans ces divers cas est encore due à une action basique : il y aurait, tout d'abord, réduction de la fonction azotée par l'acroléine elle-même, avec formation de dérivé aminé, puis action du composé basique sur l'acroléine. Cette interprétation n'a pas été soumise à une vérification directe, mais elle est rendue vraisemblable par des observations que nous avons faites tant avec le nitrite d'amylo qu'avec l'acide picrique. On remarque, en effet, que la liqueur se teinte d'une manière de plus en plus intense au fur et à mesure que se développe la transformation ; la teinte finale obtenue est d'autant plus accentuée que la concentration primitive en produit azoté était plus grande. Ces changements de teinte, que l'on n'observe pas avec de l'acroléine pure ou additionnée de divers autres composés, témoignent manifestement que les

produits nitrés ajoutés à l'acroléine sont le siège de transformations chimiques.

Nous sommes donc en droit de conclure qu'il est prudent, *à priori*, de rejeter, en vue de la stabilisation, toute substance azotée.

B. — PROCÉDÉ EMPIRIQUE DE STABILISATION DE L'ACROLÉINE

Par MM. CHARLES MOUREU et ADOLPHE LEPAPE

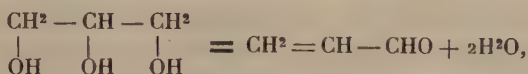
1. Lorsqu'on prépare l'acroléine suivant la méthode classique, en chauffant la glycérine avec un agent déshydratant (bisulfate de potasse, sulfate de magnésie anhydre, acide phosphorique, acide borique, etc.), on obtient un produit huileux jaune verdâtre, à réaction fortement acide, léger et mobile, mais dont la viscosité et la densité croissent rapidement, et qui se transforme, dans l'espace de quelques jours, en une résine solide.

Après neutralisation immédiate, puis dessiccation et rectification soignée, l'huile brute précédente fournit l'acroléine pure ($E_b. = 52^{\circ}4$ sous 760 mm., $D^{15} = 0,845$), liquide incolore, qui donne spontanément et rapidement naissance au corps solide blanc insoluble appelé *disacryle* (voir plus haut).

On observe que l'acroléine brute *neutralisée* se conserve mieux que l'acroléine brute acide ou que l'acroléine pure ⁽¹⁾. En étudiant les conditions de ce phénomène, nous sommes parvenus à obtenir empiriquement de l'acroléine brute susceptible de se conserver, sans altération notable, pendant plusieurs années.

(1) Pour être valable, cette conclusion doit reposer sur des mesures (densité, résidu de distillation) et non être déduite du simple aspect du liquide, car l'acroléine brute neutralisée se transforme souvent en résine soluble et non en disacryle, de sorte que le liquide conserve son aspect limpide.

2. Au cours de la déshydratation de la glycérine, il se produit, parallèlement à la réaction principale,



de nombreuses réactions secondaires, donnant naissance à un mélange fort complexe de substances, la plupart mal définies et à points d'ébullition élevés. Volatils ou entraîna-
bles par la vapeur d'eau issue des réactions (ou éventuelle-
ment préexistante dans la glycérine), les nombreux produits
secondaires formés se trouvent ensuite en dissolution dans
l'acroléine brute.

Parmi ces impuretés, nous avons remarqué que les unes, si elles sont présentes en proportion suffisante, jouissent du pouvoir d'immuniser l'acroléine contre sa transformation en disacryle, tandis que les autres, même s'il n'en existe que des traces, provoquent plus ou moins rapidement sa transforma-
tion en résine soluble.

Le problème de la stabilisation empirique de l'acroléine revient donc à conduire la préparation de manière à intro-
duire dans l'acroléine brute la proportion voulue des impu-
retés utiles, puis à éliminer les impuretés nuisibles.

a. La proportion efficace des impuretés stabilisantes est obtenue en soumettant à une condensation partielle le mélange global des vapeurs issues de la réaction, de telle sorte que ces vapeurs entrent ensuite dans l'appareil liqué-
facteur (réfrigérant à eau très froide) à une température voi-
sine de 70°. Dans ces conditions, une partie de l'eau et des
produits secondaires à points d'ébullition élevés se trouvent
séparés, et l'on entraîne, par la vapeur d'eau restante et avec
la vapeur d'acroléine, la dose appropriée (environ 3 pour 100
en poids de l'acroléine brute) des substances stabilisan-
tes (4).

(4) Le mélange stabilisant ainsi introduit dans l'acroléine est très

Si les impuretés stabilisantes sont en proportion trop faible, l'acroléine brute se transformera en résine insoluble (disacryle); si elles sont, au contraire, trop abondantes, elles semblent favoriser la transformation en résine soluble.

b. Les impuretés nocives sont éliminées par agitation de l'acroléine brute avec 10 pour 100 en poids de bicarbonate de soude sec ⁽¹⁾. Après cette opération, l'acidité fixe (acidité totale diminuée de celle due à l'anhydride carbonique dissous) tombe à moins de 5 pour 100 de sa valeur initiale, et l'acroléine brute sensiblement neutre ainsi obtenue est pratiquement stable.

L'importance de cette opération ressort du tableau suivant, qui résume l'évolution de la densité d'échantillons d'acroléine constitués par divers mélanges d'acroléine non neutralisée et d'acroléine neutralisée jusqu'à leur prise en masse gommeuse ⁽²⁾ :

complexe, et nous pensons que le stabilisateur réel n'en constitue qu'une minime fraction.

⁽¹⁾ Ce traitement constitue une neutralisation du produit, lequel est très acide, mais il est probable que cette neutralisation s'accompagne de la précipitation de certaines impuretés très actives au point de vue de la transformation en résine soluble (traces de sels métalliques, par exemple).

Les auteurs qui, avant nous, ont préparé de l'acroléine en traitant la glycérine par le bisulfate de potasse, ont généralement employé, pour neutraliser l'acroléine brute, de l'hydrate de plomb, ayant surtout en vue l'élimination de l'anhydride sulfureux, toujours très abondant avec le mode opératoire classique (ce gaz, extrêmement absorbable par l'acroléine, en détermine très rapidement la prise en masse gommeuse). Nous avons reconnu que le bicarbonate de soude sec est beaucoup plus efficace pour l'élimination des impuretés nuisibles.

⁽²⁾ Pour ces mesures, les échantillons d'acroléine sont placés dans des dilatomètres jaugés et maintenus dans un bain à température constante (15°). Les variations de densités sont déduites des contractions du liquide déterminées à intervalles de 7, 14, 30, ... jours.

Chaque accroissement de la densité égal à 0,01 en valeur absolue correspond à une altération de 2,5 à 3 pour 100.

Composition de l'échantillon étudié		Densité (à 15°)				Prise en masse gommeuse après
Acroléine brute neutralisée (pour 100)	Acroléine brute non neutralisée (pour 100)	initiale	après 7 jours	après 14 jours	après 1 mois	
0	100	0,863	»	»	»	6 jours
50	50	0,862	0,896	»	»	14 jours
87,5	12,5	0,860	0,871	0,889	0,940	40 jours
96,8	3,2	0,853	0,860	0,866	0,872	90 jours
100	0	0,857	0,859	0,858	0,860	Excellente conservation

3. La stabilité ainsi obtenue n'est toutefois pas absolue, elle ne persiste que si l'on maintient l'acroléine brute stabilisée à l'abri de l'air, de la chaleur et de la lumière. Malgré la présence du stabilisateur, ces trois agents d'altération déterminent la transformation de l'acroléine en disacryle. Il convient donc de conserver l'acroléine empiriquement stabilisée en récipients métalliques (fer, fer étamé) clos et d'éviter toute élévation exagérée de la température (température inférieure à 30°).

Si l'on observe ces précautions, l'acroléine brute stabilisée se conserve sans altération appréciable pendant fort longtemps. Voici, parmi les très nombreuses vérifications que nous avons eu l'occasion de faire à ce sujet, quelques chiffres qui indiquent l'ordre de grandeur de la variation de la densité en fonction du temps :

Densité (à 15°) de l'acroléine brute stabilisée					
initiale	après 7 jours	après 14 jours	après 1 mois	après 3 mois	après 18 mois
0,860	0,861	0,863	0,866	0,871	0,911
0,855	0,856	0,857	0,858	0,862	0,885
0,859	0,861	0,862	0,863	»	0,895
0,863	0,864	0,865	0,868	»	0,947

Ainsi, dans le cas le plus défavorable du tableau ci-dessus, la proportion d'acroléine transformée en résine soluble est, après 18 mois, de l'ordre de 25 pour 100. Nous pouvons donc conclure à une bonne conservation du produit.

CHAPITRE III. — Préparation de l'acroléine

Par MM. CHARLES MOUREU et ADOLPHE LEPAPE

1. L'acroléine a été préparée pour la première fois par Redtenbacher ⁽¹⁾, qui l'obtint en déshydratant la glycérine :



Après avoir étudié l'action de divers agents déshydratants, cet auteur recommande de chauffer la glycérine soit avec du bisulfate de potasse, soit avec de l'acide phosphorique, puis d'agiter l'huile brute obtenue avec de l'hydrate de plomb, et de la rectifier à l'abri de l'air, après dessiccation sur le chlorure de calcium neutre.

A quelques détails près, le mode opératoire précédent a été suivi par la plupart des chimistes qui ont eu, depuis lors, à préparer de l'acroléine ⁽²⁾. On a généralement employé, comme agent déshydratant, le bisulfate de potasse, auquel Griner ajoutait 1/3 environ de sulfate neutre de potasse ⁽³⁾. Cependant certains auteurs ont utilisé l'action déshydratante de l'acide borique sur la glycérine ⁽⁴⁾.

En 1908, Senderens ⁽⁵⁾ montre que la réaction de Redtenbacher est de *nature catalytique*, et qu'il suffit de chauffer de la glycérine avec 5 pour 100 de son poids environ de sulfate d'alumine ou de bisulfate de potasse pour obtenir un déga-

⁽¹⁾ REDTENBACHER, *Lieb. Ann.*, t. 47 1843, p. 113.

⁽²⁾ GEUTHER et CARTNELL, *Lieb. Ann.*, t. 112, 1859, p. 2. — HUBNER et GEUTHER, *Ibid.*, t. 114, 1860, p. 35. — VON ROMBURGH, *Bull. Soc. chim.*, 2^e série, t. 36, 1881, p. 549. — FISCHER, *Ber.*, t. 20, 1887, p. 3388. — NEF, *Lieb. Ann.*, t. 335, 1904, p. 221. — MAC LEOD, *Amer. Chem. Journ.*, t. 37, 1907, p. 35. — BERGH, *Journ. prakt. Chem.*, t. 79, 1909, p. 351. — LESPIEAU, *Ann. Chim. et Phys.*, 8^e série t. 26, 1892, p. 367, etc.

⁽³⁾ GRINER, *Ann. Chim. et Phys.*, 6^e série, t. 27, 1912, p. 164, etc.

⁽⁴⁾ WOHL et NEUBERG, *Ber.*, t. 32, 1899, p. 1352. — LOCKEMANN et LIESCHE, *Journ. prakt. Chem.*, t. 71, 1905, p. 474.

⁽⁵⁾ J.-B. SENDERENS, *Bull. Soc. chim.*, 4^e série, t. 3, 1908, p. 823 ; t. 9, 1911, p. 374.

gement d'acroléine ; mais, dans ces conditions, le rendement est très inférieur à celui fourni par la dose massive de bisulfate de potasse (deux parties de sel pour une partie de glycérine à 30° B.).

Dans la suite, Wohl et Mylo ⁽¹⁾ ont étudié systématiquement l'action catalytique déshydratante de divers sulfates de métaux alcalino-terreux et de métaux lourds sur la glycérine, ainsi que l'influence des conditions de contact et de chauffage. Ces auteurs préconisent l'emploi du sulfate de magnésie anhydre, maintenu à 330°-340°, et sur lequel passe de la vapeur de glycérine. Avec 320-350 g. de sulfate de magnésie, on peut déshydrater 1 kg. 5 de glycérine en 5 heures. Le rendement est égal à 60 pour 100 du rendement théorique. Si l'on fait tomber la glycérine liquide sur une pâte formée par le sel catalyseur et de la glycérine, la température de réaction s'abaisse vers 220°, mais le rendement n'est plus égal qu'à 45 pour 100 du rendement théorique ⁽²⁾.

2. Les meilleurs procédés de préparation utilisés jusqu'ici présentent de graves inconvénients : opération délicate à conduire, à cause de la formation de mousses abondantes au moment où la réaction s'amorce (sauf dans la méthode de Wohl et Mylo), faible quantité de glycérine traitée, rendements souvent inférieurs à 40 pour 100 du rendement théorique, altération très rapide du produit brut obtenu ⁽³⁾, etc.

A la suite de nombreux essais, au cours desquels nous avons étudié divers catalyseurs déshydratants (bisulfate de potasse, sulfate de magnésie, anhydride phosphorique, acide borique, pyrosulfate de potasse, bisulfate de soude, argile), nous avons pu établir un procédé de préparation de l'acroléine exempt des inconvénients signalés ci-dessus.

⁽¹⁾ WOHL et MYLO, *Ber.*, t. 45, 1912, p. 2046.

⁽²⁾ WOHL et MYLO, *Ibid.* — WITZEMANN, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, t. 36, 1914, p. 1766.

⁽³⁾ Nous avons indiqué plus haut les précautions à prendre pour obtenir de l'acroléine brute susceptible de se conserver sans altération notable pendant plusieurs années.

Le meilleur agent déshydratant de la glycérine paraît être le mélange de bisulfate de potasse (5 parties) et de sulfate neutre de potasse (1 partie). Ce catalyseur fonctionne, en effet, à une température assez basse (température optima : 195°); son activité est élevée (grande vitesse de déshydratation de la glycérine), sa durée est relativement longue, et l'acroléine brute obtenue contient peu d'impuretés nocives (¹).

On améliore considérablement le rendement en acroléine et l'on évite toute production de mousses non en faisant agir une masse importante de glycérine sur une petite quantité de sel catalyseur, mais, au contraire, en chauffant une pâte formée de quatre parties de sel catalyseur et d'une partie de glycérine, et en renouvelant cette dernière au fur et à mesure que la réaction l'épuise.

Enfin, en vue de réaliser le contact intime et parfait de la glycérine et du sel catalyseur à la température optima de réaction, on agitera le mélange réagissant et l'on évitera toute surchauffe, même locale, du vase à réaction.

3. Ces principes se trouvent appliqués dans le mode opératoire suivant :

Dans un récipient cylindrique en tôle de fer (hauteur = diamètre = 30 cm.), muni d'un agitateur à palettes raclantes, on chauffe, par l'intermédiaire d'un bain d'air, une pâte formée de 2 kg. de bisulfate de potasse pulvérisé, 0 kg. 400 de sulfate neutre de potasse pulvérisé et 0 kg. 600 de glycérine blonde à 28° B. Le couvercle boulonné du récipient porte trois tubulures : l'une sert à l'introduction continue de la glycérine, la seconde porte un thermomètre, et la troisième, qui permet le dégagement des vapeurs, communique

(¹) Le bisulfate de potasse employé seul a une durée d'activité plus courte que le mélange de bisulfate et de sulfate neutre, et il fournit de l'acroléine brute très acide. Il est curieux de constater que le bisulfate de soude, employé seul ou avec addition de sulfate neutre de soude, conduit toujours à de mauvais rendements et à un produit très acide.

avec un réfrigérant en relation avec un grand ballon de verre chauffé au bain-marie d'eau. Ce ballon porte un thermomètre et communique, à son tour, avec un second réfrigérant, où l'on fait circuler de l'eau très froide.

Dès que la température du vase à réaction dépasse 100° , la réaction s'amorce, et il distille un mélange complexe, formé principalement de vapeur d'eau et de vapeur d'acroléine. On règle la température du premier réfrigérant et celle du grand ballon, de telle manière que le mélange des vapeurs entre dans le second réfrigérant à une température voisine de 70° ⁽¹⁾.

Dans le ballon intermédiaire, la majeure partie de l'eau se condense, ainsi que des produits à points d'ébullition élevés, tandis que la fraction restante des vapeurs, qui contiennent toute l'acroléine formée, se liquéfie dans le second réfrigérant. On recueille un liquide formé de deux couches : la couche inférieure est de l'eau saturée d'acroléine (qu'on traitera à part, en fin d'opération, pour en extraire par ébullition l'acroléine dissoute), et la couche supérieure, très mobile et d'aspect jaune-verdâtre, est de l'acroléine saturée d'eau, et la réaction en est fortement acide. En dehors de l'eau et de l'anhydride carbonique, corps qui sont sans influence sur la conservation du produit, l'acroléine brute ainsi obtenue contient en dissolution des impuretés nombreuses et mal définies, dont les unes sont stabilisantes et les autres très nocives ⁽²⁾. On élimine ces dernières par agitation immédiate de l'acroléine brute décantée avec 10 pour 100 de son poids de bicarbonate de soude pulvérisé sec.

Lorsque la charge initiale de glycérine du vase à réaction est presque épuisée, on la renouvelle par addition continue de glycérine, la vitesse d'écoulement étant réglée de manière

⁽¹⁾ Dans ces conditions, il passe, en effet, dans l'acroléine brute, la proportion efficace (environ 3 pour 100) des impuretés stabilisantes, ainsi que nous l'avons montré précédemment.

⁽²⁾ Voir plus haut

que le rendement en acroléine ne fléchisse pas (40 pour 100 environ du poids de la glycérine traitée).

Pendant la majeure partie de l'opération, la température est maintenue vers 195°, et on la porte à la fin jusqu'à 220°.

On arrête l'opération lorsque l'activité catalytique et le rendement diminuent sensiblement (1).

La quantité de sels catalyseurs que nous avons indiquée permet de traiter, en 10 heures, 10 kg. à 12 kg. de glycérine à 28° B. et d'obtenir 4 kg. à 5 kg. d'acroléine brute stable. Celle-ci présente la composition globale suivante :

	Pour 100
Acroléine	90 à 92
Eau	5 à 6
Impuretés fixes	3 à 4

Après dessiccation par contact, pendant 24 heures, avec du chlorure de calcium fondu, puis rectification soignée, on obtient de l'acroléine pure.

Le rendement en acroléine pure, relativement à la glycérine réelle employée, est voisin des $\frac{2}{3}$ du rendement théorique.

4. Cette méthode de préparation est susceptible d'application industrielle. Pour un appareil 100 fois plus grand que celui que nous avons décrit ci-dessus, et où l'on utilise 100 fois plus de sel catalyseur (240 kg.), voici quelques données moyennes déduites d'une série de 20 opérations :

(1) Dans le vase à réaction, il reste, en fin d'opération, une masse saline charbonneuse qu'on désagrége par l'eau bouillante. De la liqueur obtenue, on peut ensuite régénérer le bisulfate de potasse par concentration et cristallisation en milieu très acide.

Poids moyen de glycérine traitée ⁽¹⁾ par opération	2.311 kg.
Production moyenne d'acroléine brute stable par opération	934 kg.
Durée moyenne d'une opération.	67 h. 5 m.
Production moyenne d'acroléine par heure	13 kg. 8
Rendement en acroléine pure (pour 100 du rendement théorique)	67,50/0

Ces quelques chiffres suffisent pour caractériser la fabrication industrielle de l'acroléine ; ils montrent que, par notre méthode, on peut la réaliser aisément et avec un rendement supérieur à celui obtenu dans les meilleures opérations de laboratoire ou d'essais semi-industriels.

5. L'acroléine brute stable, obtenue en se conformant exactement à la technique ci-dessus, constitue une matière première particulièrement avantageuse pour la préparation d'acroléine chimiquement pure. Il suffit de dessécher ce liquide par deux passages de 24 heures sur du chlorure de calcium fondu exempt de chaux libre et de le soumettre à la rectification : on obtient déjà, du premier jet, de l'acroléine pratiquement exempte d'impuretés. Une seconde rectification, après addition d'un stabilisant (voir les chapitres ultérieurs), fournit de l'acroléine rigoureusement pure.

CHAPITRE IV. — Recherche méthodique de composés stabilisants contre la formation du disacryle.

par MM. CHARLES MOUREU, CHARLES DUFRAISSE et PAUL ROBIN

L'acroléine brute, préparée et conservée avec les précautions indiquées précédemment, ne subit pas d'altération

⁽¹⁾ Cette glycérine titrait 89,9 pour 100 de glycérine réelle, son extrait sec à 160° était de 0,13 pour 100. Nous avons constaté que les impuretés organiques de la glycérine ont une grande influence sur le rendement en acroléine, sur la vitesse de réaction et sur la durée d'activité des sels catalyseurs.

importante pendant plusieurs années. On a donc ainsi un moyen satisfaisant d'obtenir de l'acroléine stable.

Nous avons cependant jugé utile de poursuivre ces expériences et de tâcher de réaliser, à volonté, la stabilisation d'un échantillon quelconque d'acroléine.

Les recherches bibliographiques, on l'a vu précédemment (page 169), ne nous ont fourni aucune indication susceptible de guider de semblables études. Une seule voie s'ouvrait à nos investigations : rechercher à quelles substances l'acroléine brute devait sa stabilité, ce qui revenait à analyser le mélange des produits résultant, avec l'acroléine, du traitement de la glycérine par le mélange de bisulfate et de sulfate neutre de potasse, et à rechercher lesquels de ces produits jouissaient du pouvoir stabilisant.

Des recherches préalables nous avaient montré que les huiles obtenues par évaporation de l'acroléine brute stable donnaient par distillation dans le vide, entre 70° et 150° ; un liquide doué de propriétés stabilisantes pour l'acroléine ; et l'on pouvait donc penser que l'on parviendrait au but poursuivi en soumettant ces huiles à la rectification.

Cette méthode avait l'inconvénient d'occasionner la perte d'une grande quantité d'acroléine, puisque, d'une part, l'acroléine séparée de son stabilisateur s'altère rapidement, et que, d'autre part, l'acroléine brute stable fournit très peu d'huile. Fort heureusement, certaines expériences nous avaient appris que les eaux résiduelles provenant de la fabrication de l'acroléine abandonnaient au benzène une huile stabilisante ; et le fractionnement de cette huile, ainsi que nous l'avons vérifié depuis, donne des résultats analogues à ceux que fournit le fractionnement du résidu d'acroléine brute stable, à cela près que les portions à point d'ébullition élevé sont plus abondantes dans le cas des eaux résiduelles. Celles-ci constituaient donc pour notre travail une matière première abondante et peu coûteuse ; c'est ce qui nous a déterminés à en approfondir spécialement l'étude.

Cette matière est un mélange très complexe ; et, quoique nous n'ayons pas encore élucidé entièrement sa composition, nous avons réussi à y mettre en évidence la présence de différents composés, dont l'étude est en cours, et à en isoler d'autres, dont l'un nous a mis sur la piste de toute une classe de substances stabilisantes.

A. — ANALYSE DU MÉLANGE STABILISANT L'ACROLÉINE
DANS L'ACROLÉINE BRUTE

Analyse immédiate. Méthode mise en œuvre. — Notre méthode a consisté en une longue série de fractionnements par distillation, pratiqués suivant une technique que nous avons imaginée et mise au point à cette occasion, et dont nous donnerons ici les grandes lignes ⁽¹⁾.

Un manomètre différentiel spécial permettait de réaliser rigoureusement la même pression à l'intérieur de l'appareil distillatoire pendant une série d'opérations. La précision ainsi obtenue, 15 fois supérieure à celle que peut donner le manomètre ordinaire à mercure, a facilité dans une large mesure la séparation des substances.

Cependant, l'analyse n'aurait pu être utilement poussée bien loin avec la seule considération de la température d'ébullition. Nous avons eu recours, en outre, à la mesure de la densité et de l'indice de réfraction. En prenant la valeur de ces deux constantes physiques pour les différentes fractions, on observait, d'un groupe à l'autre, des variations tantôt dans un sens, tantôt en sens contraire : il apparaissait ainsi des maxima et des minima, dont chacun correspondait vraisemblablement à un composé défini. On poursuivait alors la purification de ce composé en se guidant sur la propriété caractéristique qui en avait décelé la présence.

(1) Voir, pour les détails, notre mémoire « Sur l'analyse immédiate par distillation fractionnée, méthode des maxima et des minima ». *Bull. Soc. chim.*, [4], 27 (1920), 523.

Nous estimions avoir atteint le terme de la purification par distillation quand, le liquide étant réparti par rectification lente en trois portions, le point d'ébullition, la densité et l'indice de réfraction étaient sensiblement identiques pour les trois portions.

La sûreté de notre méthode s'est affirmée dans la pratique. Nous nous bornerons à indiquer qu'elle nous a permis de reconnaître avec certitude la présence de quatre composés définis dans une portion passant en 10° seulement (75°-85° sous 3 mm -4 mm.) et qu'elle nous a permis d'obtenir directement, par simple rectification, *deux d'entre eux à l'état cristallisé* (phénol ordinaire et un composé de constitution encore inconnue).

Voici, à titre d'exemple, un Tableau montrant comment on peut déceler la présence de certains corps. Ce Tableau concerne une huile préalablement privée d'acides, ayant déjà subi plusieurs fractionnements et dont les portions successives ont été finalement recueillies de 5° en 5° (pendant les fractionnements ultérieurs, on a observé de nouveaux maxima ou minima de l'indice de réfraction ou de la densité).

	Points d'ébullition.	N _D à 20°.	Densités à 20°
<i>Pression : 13 mm.-14 mm.</i>			
Produits de tête	59	1,4565	1,0489
	59- 65	1,4616	1,1027
Produits à densité élevée.	65- 70	1,4650	1,1328
	70- 75	1,4686	1,1465
	75- 80	1,4793	1,1448
Produits à densité faible.	80- 85	1,4960	1,1278
	85- 90	1,5112	1,1104
	90-65	1,5220	1,0972

	Points d'ébullition.	N_D à 20°.	Densités à 20°
	<i>Pression : 3 mm.-4 mm.</i>		
	60- 65	1,5220	1,0996
Produits à indice élevé . . .	65- 70	1,5282	1,1009
	70- 75	1,5318	1,1028
	75- 80	1,5332	1,1030
	80- 85	1,5310	1,1030
	85- 90	1,5290	1,1067
	90- 95	1,5250	1,1124
	95-100	1,5172	1,1192
Produits à indice faible . . .	100-110	1,5126	1,1332
	110-115	1,5110	1,1427
	115-120	1,5147	1,1468
	120-125	1,5209	1,1519
Produits à indice élevé . . .	125-130	1,5335	1,1627
	130-135	1,5335	1,1656
	135-140	1,5428	1,1784
	140-145	1,5455	1,1871
	145-150	1,5390	»

Traitement chimique. — La méthode de rectification qui vient d'être décrite nous ayant permis de reconnaître la présence d'acides et de composés phénoliques, nous avons, avant toute distillation, recherché directement ces produits dans la solution benzénique primitive, obtenue par l'agitation du benzène avec les eaux résiduaires de la fabrication de l'acroléine.

Tout d'abord, la solution benzénique est épuisée avec une solution saturée de bicarbonate de soude, qui s'empare des acides. La liqueur aqueuse est acidulée par l'acide sulfurique dilué et épuisée à l'éther ; on enlève ensuite les acides à l'éther au moyen d'une petite quantité d'eau tenant en suspension un excès de bicarbonate de soude, et la nouvelle solution aqueuse est acidulée par l'acide sulfurique au demi ; les acides qui viennent surnager sont décantés,

desséchés sur du sulfate de soude anhydre et soumis à la rectification.

Après avoir été privée d'acides, la solution benzénique est agitée à plusieurs reprises avec une solution de soude étendue (50 cc. de lessive de soude à 36° B. et 500 cc. d'eau distillée). Ces liqueurs forment une émulsion épaisse, très longue à se résoudre en deux couches. Chacune des solutions alcalines obtenues a été traitée comme il suit : on lave tout d'abord la liqueur à l'éther, puis on la neutralise partiellement avec de l'acide sulfurique dilué et on la traite par un courant prolongé de gaz carbonique. Pendant cette opération il se précipite d'abondantes résines d'odeur aromatique et de consistance demi-fluide, tandis qu'une partie des produits phénoliques restent en solution dans la liqueur aqueuse. Les phénols sont extraits à l'éther, puis séparés par rectification ou cristallisation.

Résultats. — Seules les fractions présentant des propriétés stabilisantes contre l'acroléine ont été l'objet d'une étude approfondie.

Voici les principaux produits que nous avons obtenus.

A. Une huile passant entre 55° et 60° sous 13 mm. et caractérisée par un maximum d'indice de réfraction $N_{D_{20}} = 1,4624$ et par une densité $D_{20} = 1,060$.

B. Une huile passant de 60° à 62° sous 13 mm. et caractérisée par un minimum d'indice de réfraction $N_{D_{20}} = 1,4592$ et par une densité $D_{20} = 1,128$.

C. Une huile passant de 73° à 75° sous 13 mm. et caractérisée par un maximum de densité $D_{20} = 1,1472$ (1).

(1) La composition centésimale de ce produit (C o/o = 63,83 ; H o/o = 7,38), très voisine de celle de l'acroléine (C o/o = 64,28 ; H o/o = 7,18), donne à penser que nous avons affaire à un polymère de l'acroléine.

D. Du phénol ordinaire ⁽¹⁾, obtenu à l'état cristallisé à partir d'une huile bouillant à 75°-80° sous 3 mm.-4 mm. et caractérisée par un minimum de densité $D_{20} = 1,0979$ et un indice élevé $N_{D20} = 1,5311$. Il a été identifié par son point de fusion, la coloration avec le chlorure ferrique et la formation de tribromophénol.

E. Un composé cristallisé ($F. = 103^{\circ}-106^{\circ}$), extrait d'une huile bouillant à 80°-85° sous 3 mm.-4 mm. et caractérisée par un maximum d'indice $N_{D20} = 1,5334$ ⁽²⁾. La semi-carbazide fournit avec ce corps des écailles nacrées, très peu solubles dans l'alcool même bouillant et fondant vers 315° (fusion instantanée) et contenant 31,8 pour 100 d'azote.

On remarquera que la température d'ébullition de ce corps, sous la pression de 3 mm.-4. mm., est très inférieure à son point de fusion.

F. Une huile bouillant à 80°-81° sous 3 mm. et fournissant, avec la semi-carbazide, une substance cristallisée, soluble dans l'alcool chaud (fusion instantanée 285°); l'hydroxylamine donne également un composé cristallisé (fusion 133°-135°), très soluble dans l'alcool et l'éther.

G. Une huile de même point d'ébullition que la précédente, mais ne réagissant ni sur l'hydroxylamine ni sur la semi-carbazide.

H. Une huile caractérisée par un minimum de l'indice de réfraction $N_{D20} = 1,5077$.

I. Une huile caractérisée par un maximum de l'indice $N_{D20} = 1,5530$.

J. De l'acide benzoïque.

K. Un mélange d'acides volatils dont les points d'ébulli-

⁽¹⁾ Postérieurement à l'exécution de ce travail, nous nous sommes aperçus que LINNEMANN et ZORTA (*Lieb. Ann. sup.*, t. VIII, p. 254) avaient obtenu du phénol ordinaire en déshydratant la glycérine par le chlorure de calcium. Mais ces auteurs n'ont pas reconnu les propriétés stabilisantes du phénol.

⁽²⁾ Sa composition centésimale (H o/o = 7,20 ; C o/o = 64,13) est voisine de celle de l'acroléine (H o/o = 7,18 ; C o/o = 64,28).

tion varient comme ceux de la série des acides gras, qu'ils rappellent, du reste, par leurs propriétés organoleptiques. La portion 160°-190° (pression normale) a été étudiée avec un soin particulier, et nous avons de fortes raisons de penser qu'elle est constituée par le mélange des acides butyriques, valériques et caproïques⁽¹⁾.

H. Un mélange de composés phénoliques, dont la composition n'a pas été encore étudiée.

B. — RECHERCHE DU POUVOIR STABILISANT CONTRE LA FORMATION DU DISACRYLE

1. *La notion de durée excédante de limpidité.*— Des proportions variables du produit soumis à l'essai étaient ajoutées à de l'acroléine pure, récemment distillée et limpide. On notait le temps au bout duquel apparaissait le premier louche dû à la précipitation du disacryle dans un échantillon témoin, conservé sans addition d'aucune substance, et dans les divers autres échantillons mis en observation. Le laps de temps écoulé entre l'apparition du trouble dans le témoin et dans l'échantillon étudié était appelé *la durée excédante de limpidité* de cet échantillon.

Au sujet de cette notion de *durée excédante de limpidité*, qui a présenté une grande importance pour notre étude de la stabilisation, nous ferons les deux remarques suivantes :

a. La durée excédante de limpidité d'un échantillon d'acroléine stabilisée ne doit pas être confondue avec la durée de l'action stabilisante. Contrairement, en effet, à ce que l'on aurait pu croire *a priori*, l'action stabilisante continue à s'exercer avec une intensité soutenue même pendant la transformation en disacryle : dans une acroléine stabi-

(1) Les acides préexistaient sans doute dans la glycérine industrielle mise en œuvre et devaient provenir des corps gras ayant servi à sa préparation. De nouvelles recherches seront effectuées à partir de glycérine chimiquement pure.

lisée, l'altération progresse toujours, mais avec une allure ralentie par rapport à celle d'un échantillon non stabilisé ⁽¹⁾.

b. Si la mesure de la durée excédante de limpidité ne fournit aucune indication sur la durée de l'action stabilisante, elle procure, en revanche, des renseignements précieux sur l'intensité de cette action et, par suite, sur l'activité des substances stabilisantes : plus tardive sera la première apparition du disacryle, plus lente sera la marche générale de l'altération et plus actif le produit soumis à l'expérience. On a donc ici un moyen commode de comparer l'activité stabilisante de diverses substances.

2. A part le produit E, qui est inactif, tous les produits dont nous avons donné plus haut l'énumération sont doués d'un certain pouvoir stabilisant. Cette action est faible, et il faut généralement atteindre un titre de l'ordre de 5 pour 100 pour observer des effets intéressants.

3. *Action des acides.* — L'acide benzoïque est un stabilisant intéressant : employé à la dose de 1 à 2 pour 100, il peut déterminer une durée excédante de limpidité supérieure à six mois. Malheureusement son action n'est pas constante, et, bien que toujours appréciable, elle subit des variations notables suivant l'origine des échantillons d'acroléine.

De nombreux autres acides ont été essayés ; aucun ne nous a donné de résultats comparables à ceux qui ont été obtenus avec l'acide benzoïque, quelques-uns même accélèrent l'altération ⁽²⁾.

(1) La stabilisation ne supprime pas l'altération en disacryle, elle en ralentit simplement la marche : c'est une « catalyse négative ». Nous admettons, en effet, que la formation du disacryle est continue dans tous les cas. S'il s'écoule un certain laps de temps avant l'apparition d'un précipité, cela tient, sans doute, soit à la solubilité du disacryle (qui n'est vraisemblablement pas nulle, bien qu'elle échappe à l'observation à cause de sa faible valeur), soit à la formation de solutions colloïdales, sans parler de la production possible de composés de condensation intermédiaires.

(2) L'acide carbonique est sans action, et la marche de la transformation de l'acroléine en disacryle ne semble pas être modifiée par sa présence.

Il ressort de nos essais qu'il doit exister une relation entre le pouvoir stabilisant, d'une part, et; d'autre part, le poids moléculaire et la force des acides.

L'étude de l'action de cette catégorie de substances devra être reprise. Nous l'avons provisoirement abandonnée, en raison des bons résultats obtenus avec les composés phénoliques.

4. *Action des phénols.* — Le phénol ordinaire, qui a été trouvé par nous dans des fractions de distillation douées de l'action stabilisante, est lui-même nettement stabilisant. Et nous avons reconnu, en outre, que la même propriété appartient, en général, aux corps possédant la fonction phénol.

Il nous a paru qu'il n'y avait pas lieu, pour le moment du moins, d'étudier les autres composés phénoliques provenant de la préparation de l'acroléine, puisque, comme nous venons de le dire, l'action stabilisante contre le disacryle est une propriété générale des phénols.

CHAPITRE V. — Action stabilisante des corps à fonction phénolique.

Par MM. CHARLES MOUREU, CHARLES DUFRAISSE, PAUL ROBIN
et JEAN PUGNET

On ne pourra utiliser une substance pour la stabilisation de l'acroléine que si l'on a, au préalable, constaté qu'elle jouit de la propriété de ralentir considérablement la formation spontanée du disacryle. Mais il sera indispensable de s'assurer, en outre, qu'elle ne favorise pas la formation de la résine soluble : il a été démontré plus haut, en effet, que la première action apparente, sur l'acroléine, d'une substance qui détermine la transformation en résine soluble, consiste dans la suppression de toute production de disacryle. Nous envisagerons donc à ce double point de vue l'action des phénols.

I. LES PHÉNOLS ET LA FORMATION DU DISACRYLE. — L'activité stabilisante d'une substance, comme nous l'avons indiqué précédemment, peut-être appréciée par la mesure de la durée excédante de limpidité, c'est-à-dire par la mesure du temps qui s'écoule entre l'apparition du disacryle dans l'échantillon témoin et dans l'échantillon additionné de la substance. Les chiffres donnés ci-dessous représentent la moyenne de plusieurs expériences; l'altération peut être considérée comme complètement négligeable quand la durée de limpidité excède 6 mois.

a. *Monophénols à fonction simple :*

	Durées excédantes de limpidité.	
	1 pour 100 de réactif.	2 pour 100 de réactif.
Phénol ordinaire.	2 jours	2 jours
Crésol ortho	20 »	30 »
» méta.	8 »	8 »
» para.	15 »	20 »
Carvacrol	15 »	>6 mois
Naphtol α	>6 mois	>6 mois
» β	12 jours	15 jours

On voit que certains monophénols possèdent un pouvoir stabilisant notable.

b. *Polyphénols à fonction simple :*

	Durées excédantes de limpidité.	
	1 pour 100 de réactif.	2 pour 100 de réactif.
Pyrocatéchine	>6 mois	>6 mois
Homopyrocatéchine	>6 »	>6 »
Résorcine	20 jours	45 jours
Orcine	4 »	4 »
Hydroquinone.	>6 mois	>6 mois
Pyrogallol.	>6 mois	>6 mois
Phloroglucine.	10 jours	10 jours

La présence de plusieurs fonctions phénoliques sur le noyau produit donc un accroissement notable du pouvoir stabilisant, sauf quand les oxhydryles se trouvent en position méta l'un par rapport à l'autre (résorcine, orcine, phloroglucine).

c. *Acides-phénols*. — L'acide benzoïque étant doué de propriétés nettement stabilisantes, nous avons supposé que l'action de l'oxhydryle phénolique serait exaltée par la co-existence d'un carboxyle sur le noyau. L'expérience n'a pas confirmé nos prévisions : l'activité des acides-phénols est intermédiaire entre celle de l'acide benzoïque et celle des phénols à fonction simple correspondants.

d. *Éthers de phénols* :

	Durées excédantes de limpidité.	
	1 pour 100 de réactif.	2 pour 100 de réactif.
Éther-oxyde méthylque du phénol (anisol).		0
Éther acétique de la fonction phé- nolique de l'acide salicylique (aspirine)	0	0
Lactone de l'acide <i>o</i> -oxycinnami- que $C^6H^4 \begin{array}{c} \diagup CH=CH \diagdown \\ O \end{array} CO$ (cou- marine).	0	0
Monoéther-oxyde de la pyrocaté- chine $C^6H^4 \begin{array}{c} \diagup OCH^3 (1) \\ \diagdown OH (2) \end{array}$ (gaïacol).	30	30
Diéther-oxyde de la pyrocaté- chine $C^6H^4 \begin{array}{c} \diagup OCH^3 (1) \\ \diagdown OCH^3 (2) \end{array}$ (vératrol).	0	0
Diéther acétique de la pyrocaté- chine	0	0
Triéther acétique du pyrogallol	0	0

On voit que l'éthérification de l'oxhydryle supprime son pouvoir stabilisant. Le cas de la pyrocatechine est particulièrement démonstratif : l'éthérification d'un seul de ses deux oxhydrides (gaïacol) diminue beaucoup le pouvoir stabilisant de la molécule, l'éthérification des deux oxhydrides l'annule complètement.

L'action stabilisante ayant été constatée, en outre, sur de nombreux composés à fonction phénolique libre, tandis que les monoalcools ou polyalcools n'exercent pas d'action appréciable, nous sommes en droit d'affirmer que le pouvoir de retarder la formation du disacryle est une propriété spécifique de l'oxhydryle phénolique.

e. *Etude particulière des polyphénols.* — En vue d'aboutir à un procédé pratique de stabilisation de l'acroléine, nous avons soumis à une étude très détaillée l'action de la pyrocatechine, de l'hydroquinone, du pyrogallol et de l'acide gallique.

Nous citerons, en particulier, la série d'expériences suivante : des échantillons d'acroléine limpide ont été traités par ces divers réactifs aux doses de $\frac{1}{250}$, $\frac{1}{500}$, $\frac{1}{1000}$, $\frac{1}{2000}$ et $\frac{1}{4000}$, puis conservés pendant 6 mois à l'abri de la

lumière. En aucun cas nous n'avons observé la formation du disacryle en quantités pondérables ; certains échantillons accusaient simplement un trouble plus ou moins accentué.

Tous ces composés phénoliques entravent, en outre, l'action de la température et de la lumière, qui tendent l'une et l'autre à accélérer la transformation de l'acroléine en disacryle.

II. LES PHÉNOLS ET LA TRANSFORMATION EN RÉSINE SOLUBLE.

— Les expériences relatives à cette seconde partie de notre étude présentent plus de difficultés que les autres. La formation d'une substance insoluble comme le disacryle se mani-

festes nettement, en effet, par l'apparition d'un trouble, bien avant qu'il s'en soit produit une quantité pondérable. Dans le cas de la résine soluble, au contraire, la transformation ne peut être décelée que par la comparaison de deux mesures (densité initiale et densité finale, ou bien pesée du résidu initial et du résidu final), c'est-à-dire quand la résine atteint une proportion notable, supérieure aux erreurs de détermination. On voit donc que, pour des vitesses d'altération égales, on observera beaucoup plus tôt et plus facilement l'altération en disacryle que l'altération en résine soluble.

En raison de la multiplicité des mesures à effectuer, nous nous sommes bornés à l'étude d'un petit nombre de composés phénoliques. Nous nous contenterons de citer quelques essais caractéristiques concernant le pyrogallol, l'hydroquinone, la pyrocatéchine et l'acide gallique.

a. Essais aux dilatomètres. — Etant donnée la précision obtenue, cette série d'expériences présente une grande importance en ce qui concerne le problème de la stabilisation de l'acroléine : elle permet de conclure avec certitude aux propriétés stabilisantes des phénols.

Les dilatomètres utilisés étaient constitués par des tubes de 30 cm. de long et de 3 mm. à 4 mm. de diamètre intérieur, terminés par un ballon de 50 cm³ de capacité. Le tube portait à sa partie supérieure un trait circulaire et un numéro d'ordre : on calibrant la partie tubulaire de l'appareil et l'on jugeait la capacité totale jusqu'au trait. Après introduction du liquide, le dilatomètre était scellé à la lampe.

D'après nos calculs, nous pouvions évaluer ainsi une contraction inférieure au $\frac{1}{2000}$ du volume du liquide mis en observation, ce qui correspond, pour l'acroléine, à une transformation en résine soluble inférieure à 0,15 pour 100. On jugera de la supériorité de cette méthode d'expérimentation si nous ajoutons qu'aucune autre ne nous a jamais per-

mis, en raison de diverses causes d'erreurs, de déceler une transformation en résine soluble inférieure à 1 pour 100.

Le tableau suivant donne les résultats obtenus après des durées d'observation voisines de 6 mois.

Concentrations en phénols	Nat. des phénols.	Durée de l'observation en jours.	Proportion pour 100 d'acroléine altérée		
			pendant la durée de l'observation	en 1 jour	en 1 an.
$\frac{1}{250}$	Pyrogallol.....	154	0,66	0,0043	1,5
	Pyrocatechine..	154	0,70	0,0045	1,6
	Hydroquinone .	rupture accidentelle du dilatomètre.			
	Acide gallique .	196	1	0,0051	1,8
$\frac{1}{500}$	Pyrogallol.....	154	0,63	0,0041	1,4
	Pyrocatechine..	154	0,70	0,0045	1,6
	Hydroquinone..	154	0,80	0,0055	2,0
	Acide gallique .	196	0,86	0,0044	1,6
$\frac{1}{1000}$	Pyrogallol.....	154	0,70	0,0045	1,6
	Pyrocatechine..	154	0,75	0,0047	1,7
	Hydroquinone..	154	0,70	0,0045	1,6
	Acide gallique .	196	0,76	0,0039	1,4
$\frac{1}{2000}$	Pyrogallol. ...	154	0,63	0,0041	1,4
	Pyrocatechine .	154	0,76	0,0049	1,7
	Hydroquinone..	154	0,83	0,0054	1,9
	Acide gallique .	196	1	0,0051	1,8
$\frac{1}{4000}$	Pyrogallol	rupture accidentelle du dilatomètre.			
	Pyrocatechine .	154	0,83	0,0054	1,9
	Hydroquinone .	154	1,00	0,0064	2,3
	Acide gallique .	196	1,16	0,0059	2,1

L'altération est donc pratiquement négligeable. On peut rendre le fait plus frappant en calculant le temps qui s'écoulerait, dans chaque cas, avant la destruction de la moitié de l'échantillon, si la vitesse d'altération restait constante. On verrait ainsi que, dans le cas le plus défavorable (hydroquinone $\frac{1}{4000}$), il s'écoulerait 30 ans avant que la transformation n'eût atteint la moitié de l'échantillon.

Nous ajouterons que la faible altération observée nous

paraît devoir être rapportée non pas à l'action des phénols, mais à l'action du verre, toujours légèrement alcalin.

b. Cas des grandes concentrations en phénols. — En vue de nous assurer définitivement que les phénols n'altéraient pas l'acroléine, nous les avons fait agir en masse sur cet aldéhyde : l'altération a été déterminée par pesée du résidu laissé à l'évaporation, déduction faite du poids du phénol.

Concentrations en phénols.	Nature des phénols.	Durée des observations.	Proportion d'acroléine altérée	
			en 1 jour	en 1 an.
10 p. 100	Pyrogallol.....	7 mois	0,021	7,6
	Pyrocatechine..	»	0,019	6,9
	Hydroquinone..	»	0,034	12,4
	Acide gallique..	»	0,006	2,1
40 p. 100	Pyrogallol.....	»	liquide très fluide (1).	
	Pyrocatechine...	»		
	Hydroquinone..	»	0,042	15,33
	Acide gallique..	n'est pas solub. dans ces	0,097	35,40
			proport.	

Bien qu'encore relativement faible, l'altération est ici sensiblement plus grande que dans le cas de faibles concentrations. Notons toutefois que la présence, en aussi fortes proportions, de substances étrangères, a pu déterminer des erreurs par excès dans l'évaluation du résidu laissé à l'évaporation.

On voit, *en résumé*, que les phénols jouissent de la propriété de stabiliser l'acroléine pure, et certains polyphénols se montrent sous ce rapport particulièrement actifs.

Remarquons, en terminant cet exposé, que si nos recherches ont été couronnées de succès en ce qui concerne la découverte d'une classe de stabilisateurs de l'acroléine, elles ne nous ont pas encore dévoilé la nature du stabilisateur contenu dans l'acroléine brute stable. Cependant la propriété

(1) Le vase a été brisé accidentellement à la fin de l'observation.

stabilisante si générale de la fonction phénolique, d'une part, et la formation de composés phénoliques dans la déshydratation de la glycérine, d'autre part, permettent de supposer que l'acroléine brute stable doit sa stabilité à des composés phénoliques.

CONCLUSION

Les études précédentes établissent que l'acroléine peut être stabilisée d'une manière pratiquement indéfinie, à condition qu'on prenne les quatre précautions suivantes :

1° Eviter les impuretés qui favorisent l'altération en résine soluble : composés basiques, etc.

2° Eviter toute élévation prolongée de la température.

3° Eviter l'exposition à la lumière.

4° Ajouter à l'acroléine une proportion convenable d'un phénol approprié.

Nous recommandons principalement l'emploi de pyrogallol, d'hydroquinone, de pyrocatéchine ou d'acide gallique ; la proportion de 1/250 convient dans tous les cas, mais elle peut être abaissée dans de larges limites pour une conservation de courte durée.

CHAPITRE VI — Etudes diverses sur l'acroléine

L'acroléine $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$, le plus simple des aldéhydes non saturés, est sans contredit l'un des corps les plus intéressants qui puissent attirer les chercheurs. La présence, côte à côte, de la liaison éthylénique et du groupement aldéhydique, exalte le caractère doublement non saturé de la molécule ; et comme, par surcroît, celle-ci est très petite, la substance jouit d'une réactivité extraordinaire, en vertu de laquelle l'acroléine, outre sa sensibilité aux agents physiques, est apte à réagir sur une infinité de corps tant minéraux

qu'organiques. Cependant l'acroléine est loin d'avoir été jusqu'ici l'objet des recherches systématiques auxquelles on pouvait s'attendre. La raison en est que sa préparation était fort délicate et pénible et que son altérabilité en rendait la conservation extrêmement précaire. Un tel obstacle n'existe plus aujourd'hui, grâce à la découverte, exposée dans les chapitres précédents, de procédés de fabrication industrielle et de stabilisation, qui permettent de se procurer aisément de l'acroléine et de la conserver avec toutes ses propriétés. L'acroléine est désormais un produit aussi accessible aux chimistes que l'acide acétique ou l'aniline, et ce nouveau venu dans les laboratoires pourra y être l'objet d'études aussi approfondies que l'on voudra.

Nous avons nous-mêmes exécuté quelques recherches, d'ordre physico-chimique et chimique, qui sont données ci-dessous.

A. — QUELQUES CONSTANTES PHYSICO-CHIMIQUES DE L'ACROLÉINE
par MM. CHARLES MOUREU, AUGUSTIN BOUTARIC
et CHARLES DUFRAISSE

Au point de vue physico-chimique, l'acroléine, tête de série, présentait un haut intérêt. Nous avons déterminé avec un soin particulier quelques constantes courantes, et les nombres ci-dessous (sauf ceux relatifs aux propriétés électriques) nous paraissent offrir les plus réelles garanties d'exactitude ⁽¹⁾.

Température de fusion. — Le point de fusion a été déterminé au moyen de thermomètres à toluène, dont le réservoir et la tige plongeaient dans la masse jusqu'aux environs du point où se fixait la colonne thermométrique.

(¹) Voir, pour les détails, notre mémoire complet sur le même sujet publié au *Journal de Chimie-Physique*, 18 (1920).

Le liquide était refroidi lentement, par l'intermédiaire d'un bain d'air exempt d'humidité et de gaz carbonique et plongeant dans l'air liquide.

La graduation des thermomètres à toluène avait été comparée à celle du thermomètre normal par détermination des trois repères suivants :

1° : 0° glace fondante.

2° : — 38°8 (Chappuis), point de fusion du mercure pur.

3° : — 79° (Villard et Jarry), point de sublimation du gaz, carbonique pur.

Le point de fusion a été calculé par extrapolation de la courbe ainsi obtenue.

La fusion se produisait entièrement dans un intervalle de température ne dépassant pas 0°5, ce qui établit la pureté de nos échantillons.

Il résulte de nos déterminations que le point de fusion de l'acroléine doit se trouver entre — 88° et — 87°.

Température de l'ébullition. — Nous avons trouvé : 52°,15 sous 751,3 mm. et 53° sous 773,2 mm. ; d'où, par interpolation: 52°46 mm. sous 760 mm. Pour une pression H (en millimètres de mercure) comprise entre 750 et 775 mm., la température d'ébullition pourra être calculée par la formule suivante :

$$t = 52,1 + (H - 750) 0,036$$

Pression de la vapeur. — Nous avons mesuré la pression à des températures comprises entre 3° et 137°. Voici les valeurs que nous avons observées, exprimées en kilogrammes par centimètre carré.

<u>t.</u>	<u>p.</u>	<u>t.</u>	<u>p.</u>
303	0,135	75	1,815
5	0,148	80	2,14
10	0,187	85	2,56
15	0,235	90	3,045
20	0,293	95	3,565
25	0,366	100	4,18
30	0,449	105	4,73
35	0,547	110	5,35
40	0,645	115	6,155
45	0,760	120	6,91
50	0,923	125	7,76
55	1,04	130	8,69
60	1,17	135	9,61
65	1,345	137,2	10
70	1,56		

Densité et coefficient de dilatation. — Nous avons trouvé, pour la densité à 0° : $D_0 = 0,86205$. La densité à t° sera donnée par la formule :

$$D_t = \frac{0,86205}{1 + 0,001318t + 0,0000033t^2}$$

En extrapolant la formule de la densité jusqu'à la température d'ébullition sous la première normale, soit 52°5, on obtient, pour le volume moléculaire de l'acroléine à la température d'ébullition :

$$V = \frac{56}{D_{52^{\circ}5}} = 70$$

valeur assez voisine de celle (67,2) que permet de calculer la formule indiquée par Kopp.

Réfraction. — Nous avons trouvé, pour la valeur de l'indice à 15°, par le rapport à la raie D : $n_D^{15^\circ} = 1,40475$; et comme, d'autre part, la densité à la même température est

$D^{15}_D = 0,8447$, on en déduit, pour la valeur de la réfraction moléculaire RM :

$$RM = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{D} = 16,24$$

La valeur de la réfraction moléculaire calculée est 15,65. Il y a ainsi une exaltation de quelques centièmes.

Solubilité dans l'eau. — L'acroléine et l'eau ne sont pas miscibles en toutes proportions. Dans le cas le plus général, un mélange d'eau et d'acroléine se sépare en deux couches de compositions et de densités différentes : la couche inférieure constitue une solution saturée d'acroléine dans l'eau (mélange riche en eau), la couche supérieure une solution saturée d'eau dans l'acroléine (mélange riche en acroléine).

L'un de nous (1), en déterminant la température d'apparition du trouble dans un mélange contenant π g. d'acroléine et p g. d'eau, a étudié comment varie la composition de ces couches entre -8° et $+53^\circ$. Les résultats obtenus, que nous résumons dans le tableau suivant, font connaître, pour ces

Composition des mélanges d'eau et d'acroléine de 10 ⁰ en 10 ⁰		
Température	Poids d'eau p. 100 de mélange $\frac{100 p}{\pi + p}$	
	Mélanges riches en acroléine	Mélanges riches en eau
— 8°	3,98	"
0°	4,67	79,36
+ 10°	5,60	79,20
+ 20°	6,77	78,95
+ 30°	8,14	78,67
+ 40°	10,00	78,16
+ 50°	12,38	77,04
+ 53°	13,25	76,16

(1) A. BOUTARIC, *J. Ch. phys.*, 18, 126 (1920).

températures, la solubilité de l'acroléine dans l'eau, d'une part, et celle de l'eau dans l'acroléine, d'autre part.

Données thermochimiques. — 1° *Chaleur spécifique de l'acroléine liquide entre 17° et 44°.* — On a trouvé, comme moyenne de 3 déterminations, pour la chaleur spécifique de l'acroléine entre 17° et 44°, la valeur $C = 0,511$.

2° *Chaleur latente de vaporisation sous la pression atmosphérique.* — On a trouvé, comme moyenne de 4 déterminations, pour la chaleur latente de vaporisation de 1 g. d'acroléine sous la pression atmosphérique : $L = 120,7$; d'où, pour la chaleur moléculaire de vaporisation : $ML = 6759,2$ cal., et, pour le quotient de la chaleur moléculaire de vaporisation par la température absolue d'ébullition sous la pression normale : $\frac{ML}{T} = \frac{6759,2}{325,5} = 20,76$, valeur qui classe l'acroléine parmi les liquides qu'on considère habituellement comme normaux, en ce sens qu'ils ne présentent pas le phénomène d'association moléculaire.

3° *Chaleur de combustion.* — La moyenne de 3 déterminations fournit, pour la chaleur de combustion de 1 g. d'acroléine à volume constant : 6.960,7 cal. On en déduit, pour la chaleur moléculaire de combustion à volume constant : 389,8 cal., pour la chaleur moléculaire de combustion à pression constante : 390,1 cal., et l'on a ainsi, pour la chaleur de formation de l'acroléine à partir des éléments :



D'après ces données et celles que l'on possède sur la chaleur de formation de l'éthylène et de l'oxyde de carbone, la formation d'acroléine par l'union directe de ces deux gaz se présente comme une réaction exothermique ; et il est probable qu'on favoriserait grandement leur combinaison en mettant en œuvre un bon catalyseur et, en outre, en vertu de la loi du déplacement de l'équilibre, en opérant sous pression.

Propriétés électriques. — Les résultats de nos mesures n'offrent pas la même garantie de rigueur que ceux qui précèdent, parce qu'ils ont été obtenus avec des échantillons d'acroléine moins purs (réaction acide) ; mais nous considérons que leur ordre de grandeur doit être tenu pour exact.

La valeur minima que nous avons observée pour la conductivité de l'acroléine est de $1,55.10^{-7}$ mhos à 10° C. Comme la plupart des liquides de la Chimie organique, l'acroléine conduit donc très mal l'électricité.

La conductivité d'une solution d'acide benzoïque dans l'acroléine est environ 800 fois plus faible que la conductivité d'une solution du même acide dans l'eau (les concentrations étant voisines du millième). On a obtenu un résultat analogue en opérant avec des solutions d'acide acétique. Et l'on peut en conclure que l'acroléine est un solvant incomparablement moins ionisant que l'eau.

B. — SUR L'HYDROGÉNATION CATALYTIQUE DE L'ACROLÉINE

par MM. CHARLES MOUREU et PAUL ROBIN

Nous nous proposons, en entreprenant ce travail, d'établir une méthode avantageuse de transformation de l'acroléine $\text{CH}^2=\text{CH}-\text{CHO}$ en alcool allylique $\text{CH}^2=\text{CH}-\text{CH}^2\text{OH}$, dont l'obtention par les procédés connus est longue et difficile. Nos essais n'ont pas conduit au résultat espéré. Ils ont cependant été pour nous l'occasion de faire certaines observations, qu'il nous a paru intéressant de communiquer.

Sabatier et Senderens ⁽¹⁾ ont exécuté quelques essais sommaires d'hydrogénation catalytique de l'acroléine sur le nickel. Ils ont indiqué que, suivant la température de l'opération, il y avait formation d'aldéhyde propylique ou d'alcool propylique, et ils n'ont pas observé celle d'alcool allylique. Disposant de quantités importantes d'acroléine pure, nous

(¹) *Ann. chim. phys.*, [8], 4 (1905), 398.

avons jugé utile de reprendre la question, en variant le plus possible les conditions expérimentales.

Outre nos essais sur le nickel, nous en avons exécuté aussi sur le cuivre.

I. — Hydrogénation sur le nickel

Nous avons mis en œuvre, en suivant la technique classique ⁽¹⁾, du nickel réduit à différentes températures : 250°, 300°, 350°, et les températures d'hydrogénation, en outre, ont varié de 50° à 200°. On a également fait varier les proportions relatives d'acroléine et d'hydrogène, ainsi que leurs vitesses de débit.

Le produit de la réaction était rectifié à la colonne. Chaque fraction était examinée à l'eau de brome, l'absorption du métalloïde devant permettre de reconnaître l'alcool allylique (ou l'acroléine non transformée). Cet essai a toujours été négatif. Souvent une proportion notable de l'acroléine était détruite.

Nos expériences sont résumées dans le tableau ci-dessous. Nous rappellerons que les points d'ébullition de l'aldéhyde propylique et de l'alcool propylique sont 49° et 97°.

On voit que le nickel réduit permet d'effectuer aisément l'hydrogénation catalytique de l'acroléine en aldéhyde propylique et alcool propylique, et que l'obtention d'alcool allylique, dont nous n'avons jamais constaté la production, ne doit être possible, si elle l'est, que dans des conditions très particulières qui restent à trouver.

L'hydrogénation, que nous avons pu observer, très lente, dès la température ordinaire, ne devient appréciable qu'à partir de 50°, température à laquelle une opération peut être conduite régulièrement ⁽²⁾. L'opération n° 2 du tableau pourrait

⁽¹⁾ *La Catalyse* (SABATIER).

⁽²⁾ La lenteur de la réaction à des températures inférieures à 50° provient sans doute de la condensation de l'aldéhyde (acrylique ou propylique), qui aurait alors pour conséquence de noyer le catalyseur.

Hydrogénation de l'acroléine sur le nickel réduit

Nickel réduit à 250°							
	Acro- léine mise en œuvre	Débit horaire		Acro- léine détruite	Distillation du produit condensé		
		Acro- léine	Hy- dro- gène		50°-95°	95°-100°	Résidu
1. Hydrogé- nation à 200°.	32 g.	6 g. 4	10 l.	12 g. 37,5 o/o	4 g. 5 14 o/o	14 g. 43,8 o/o	1 g. 3 4,07 o/o
Nickel réduit à 300°							
2. Hydrogé- nation à 50-60°.	14 g.	3 g. 3	4 l.	?	8 gr. 5 (49-50°) 61 o/o		
3. Hydrogé- nation à 100-105°.	36 g.	9 g.	9 l.	4 g. 10,8 o/o	23 g. 3 64,8 o/o	6 g. 3 17,5 o/o	2 g. 1 5,8 o/o
4. Hydrogé- nation à 160°.	38 g. 5	7 g.	10 l.	6 g. 5 16,8 o/o	7 g. 2 18,7 o/o	22 g. 5 58,6 o/o	2 g. 5,2 o/o
	50 g.	11 g.	10 l.	13 g. 5 27 o/o	22 g. 44 o/o	12 g. 7 25,4 o/o	1 g. 5 3 o/o
5. Hydrogé- nation à 200°.	35 g.	7 g.	10 l.	11 g. 31,5 o/o	7 g. 5 21,4 o/o	15 g. 42,8 o/o	1 g. 5 4,2 o/o
Nickel réduit à 350°							
6. Hydrogé- nation à 50-60° .	23 g.	5 gr. 1	10 l.	?	5 g. 5 24 o/o	11 g. 5 50 o/o	1 g. 5 6,5 o/o
7. Hydrogé- nation à 200° . .	33 g.	7 g.	11 l.	11 g. 33,3 o/o	11 g. 33,3 o/o	10 g. 5 31,8 o/o	0 g. 5 1,5 o/o

constituer un véritable mode de préparation de l'aldéhyde propylique.

La proportion d'alcool propylique paraît croître avec la température et l'activité du catalyseur. Les débits respectifs et relatifs d'acroléine et d'hydrogène influent aussi sur les proportions comparées d'aldéhyde propylique et d'alcool propylique.

Les rendements sont limités par la décomposition de l'acroléine sous l'action du catalyseur. Cette décomposition, ainsi que nous l'avons constaté dans une expérience exécutée en l'absence d'hydrogène, s'effectue avec formation, au moins pour une certaine part, d'oxyde de carbone et d'éthylène, conformément à l'équation suivante :



Il est intéressant d'ajouter que, chaque fois qu'une proportion importante d'acroléine a été détruite, une proportion non négligeable d'eau a été trouvée dans le produit de la réaction, provenant très probablement de la réduction de l'oxyde de carbone découverte par Sabatier et Senderens :



Observons encore, à propos de la décomposition catalytique de l'acroléine en éthylène et oxyde de carbone, que, d'après nos connaissances sur les phénomènes de catalyse analogues, cette réaction doit être réversible, et que, dans des conditions appropriées, la synthèse de l'acroléine par union directe de l'oxyde de carbone avec l'éthylène doit être réalisable. Nous rappellerons d'ailleurs, à titre d'indication, que, d'après les données thermochimiques que nous possédons, la formation d'acroléine à partir de l'éthylène et de l'oxyde de carbone est une réaction exothermique. Et il est vraisemblable que l'on favoriserait grandement la combinaison des deux gaz en mettant en œuvre un bon catalyseur et en opérant sous pression (en vertu de la loi du déplacement de l'équilibre).

II. — *Hydrogénation sur le cuivre*

Nous avons mis en œuvre du cuivre réduit à 200° de l'oxyde brun (précipité du nitrate par la soude caustique et

Hydrogénation de l'acroléine sur le cuivre

Cuivre réduit de l'oxyde brun à 200°							
	Acro- léine mise en œuvre	Débit horaire		Acro- léine détruite	Distillation du produit condensé		
		Acro- léine	Hy- dro- gène		50°-95°	95°-100°	Résidu
1. Hydrogé- nation à 110°.	29 g.	6,8	81.5	?	14 g.	7 g.	4 g.
2. Hydrogé- nation à 200°.	58 g.	19,3	19 l.	0 0	25 g. 43 o/o	30 g. 51,80	3 g. 5,20
3. Hydrogé- nation à 250°.	50 g.	20 g.	19 l.	2 g. 4 o/o	13 g. 26 o/o	32 g. 64 o/o	3 g. 6 o/o
Hydrogé- nation à 300°.	Destruction rapide de l'acroléine						
Cuivre pulvérisé du commerce							
4. Hydrogé- nation à 200°.	56 g. 5	18 g. 6	18 l.	1 g. 5 2,7 o/o	39 g. 69 o/o	14 g. 24,8 o/o	2 g. 3,5 o/o
5. Hydrogé- nation à 250°.	57 g.	19 g.	19 l.	0	45 g. 79 o/o	10 g. 17,5 o/o	2 g. 3,5 o/o

lavé), d'une part, et, d'autre part, de la poudre de cuivre du commerce (dorure en faux).

Le produit de la réaction était étudié comme dans le cas du nickel. L'essai à l'eau de brome fut toujours négatif. Voici le tableau résumant nos expériences.

L'examen de ce tableau montre que le cuivre est susceptible de réaliser dans de bonnes conditions l'hydrogénation de l'acroléine, avec formation d'aldéhyde propylique et d'alcool propylique, et que son action destructive sur l'acroléine est beaucoup plus faible que celle du nickel.

L'hydrogénation, qui commence, ainsi que nous l'avons nettement constaté, au-dessous de 100° , est très active jusqu'à 250° , température au delà de laquelle la destruction prend généralement une allure accélérée. On peut ainsi, entre 110° et 250° , hydrogéner l'acroléine sur le cuivre avec de bien meilleurs rendements, tout en conduisant l'opération beaucoup plus vite que sur le nickel.

Il nous a paru que le cuivre réduit de l'oxyde brun constituait un catalyseur plus actif et moins altérable que la poudre de cuivre du commerce.

En résumé, l'hydrogénation de l'acroléine sur le nickel peut être aisément réalisée. C'est tout d'abord la liaison éthylénique qui est attaquée, avec production d'aldéhyde propylique ; l'hydrogénation de la fonction aldéhyde a lieu ensuite, avec formation d'alcool propylique. De même que Sabatier et Senderens ⁽¹⁾, en aucun cas on n'a obtenu de l'alcool allylique.

L'hydrogénation de l'acroléine sur le cuivre, également facile à réaliser, est plus avantageuse que sur le nickel, parce que l'acroléine résiste beaucoup mieux à l'action destructive du catalyseur.

(1) *Loc. cit.*

C. — DICHLORURE D'ACROLÉINE ET ACROLÉINE MONOCHLORÉE

par MM. CHARLES MOUREU et ETIENNE BOISMENU

1. Tandis que le dibromure d'acroléine est bien connu, grâce aux travaux de différents auteurs (Aronstein, Grimaux et Adam, Lobry de Bruyn et Adriani, etc.), le dichlorure paraît l'être beaucoup moins.

Le dichlorure d'acroléine (aldéhyde α - β dichloropropionique) $\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CHCl} - \text{CHO}$ semble avoir été préparé pour la première fois par Redtenbacher et Claus, en faisant agir le chlore sur l'acroléine ; mais le corps huileux ainsi obtenu ne fit l'objet d'aucune étude de leur part. La question fut reprise ultérieurement par Aronstein ⁽¹⁾, qui ne put obtenir le produit à l'état de pureté, celui-ci s'étant décomposé à la distillation. Plus heureux que nos devanciers, nous avons sans difficulté isolé le dichlorure d'acroléine pur.

Voici notre mode opératoire :

Dans un flacon refroidi par le mélange glace-sel et contenant 112 g. (2 mol.) d'acroléine et 225 g. de tétrachlorure de carbone, on dirige un courant lent de chlore sec. La masse est agitée de temps en temps et le courant gazeux maintenu jusqu'à ce que l'augmentation de poids atteigne 142 g. (2 Cl^2). A ce moment le liquide est très fluide et un peu teinté de vert. On le soumet à la distillation au bain-marie (50°) sous pression réduite, de manière à éliminer le solvant. En fractionnant ensuite le résidu, on recueille, outre 23 g. de produits de tête et 30 g. de produits de queue, 187 g. de produit pur, passant à 48° sous 14 mm. Le rendement est de 74 pour 100 ; il serait sensiblement augmenté par une nouvelle rectification des produits de tête et de queue ⁽²⁾.

⁽¹⁾ *Annal. d. Chem. und Pharm.*, Supp. 3 (1864), 190-191.

⁽²⁾ Si l'on traite l'acroléine par le chlore brutalement, si, par exemple, on dirige un courant rapide de gaz dans l'acroléine non diluée, on provoque la formation d'un peu d'acide chlorhydrique, et l'on obtient alors, au lieu de dichlorure d'acroléine, un produit très visqueux devenant presque solide au bout de 24 heures.

Le dichlorure d'acroléine se présente sous la forme d'une huile incolore, moins fluide que l'eau, doué d'une forte odeur, qui rappelle celle du chloral. Il distille à 48° sous 14 mm., à 62° sous 31 mm., à 73° sous 50 mm. $D^0 = 1,426$; $D^{20} = 1,400$; $n_D^{20} = 1,4762$; d'où $RM = 25,59$ (calc. 25,50).

Analyse. — Deux dosages de chlore (procédé Carius) ont donné les résultats suivants : 56,40 pour 100 et 56,32 pour 100 (calc. 55,90).

Nous avons observé, comme Aronstein, que le dichlorure d'acroléine se combine avec l'alcool absolu et avec l'eau en dégageant beaucoup de chaleur. Nous n'avons pas étudié spécialement les produits qui ont ainsi pris naissance.

Aronstein décrit le dichlorure d'acroléine comme un « liquide épais, blanc, ayant beaucoup de ressemblance avec le produit obtenu en faisant agir le brome sur l'acroléine. Avec le temps sa couleur change : d'abord vert clair, il devient vert sombre, et il s'épaissit davantage » ⁽¹⁾. Nous avons observé ces changements, mais seulement à la longue : après plus de trois mois (à l'obscurité), le corps était toujours incolore et n'avait rien perdu de sa fluidité initiale.

2. En traitant à chaud le bibromure d'acroléine $CH^2Br-CHBr-CHO$ par une solution aqueuse d'acétate de soude, Piloty et Stock ont obtenu une acroléine monobromée, qu'ils considèrent comme étant l'acroléine α -bromée $CH^2=CHBr-CHO$ ⁽²⁾. Nous avons préparé, en suivant une technique semblable, le composé chloré correspondant $CH^2=CHCl-CHO$.

⁽¹⁾ *Loc. cit.*

⁽²⁾ *Berichte*, 31 (1898), 1385. Les auteurs basent cette constitution sur le fait que les acides α - β dibromopropionique et α - β dichloropropionique (dibromure et dichlorure d'acide acrylique), en perdant HBr et HCl , donnent les acides α -bromacrylique et α -chloracrylique; par analogie, ils supposent, avec raison, que l'élimination d'acide halohydrique se fait de la même manière dans le cas du bibromure d'acroléine.

On traite à l'ébullition 100 g. de dichlorure d'acroléine par une solution de 130 g. d'acétate de soude dans 130 g. d'eau, et on dirige à travers la liqueur bouillante un fort courant de vapeur d'eau jusqu'à ce qu'on ait entraîné 150 cc. de liquide. Celui-ci comprend deux couches ; on décante la couche inférieure, un peu trouble, blanchâtre, pesant 49 g. 50. On la met en contact pendant une journée avec un mélange de carbonate de baryte (qui sature l'acide acétique entraîné) et de chlorure de calcium fondu, on filtre et on fractionne dans le vide. On recueille, passant à 29^0 - 31^0 sous 17 mm., un liquide (19 g. 20) incolore, fortement lacrymogène et irritant violemment les muqueuses. $D^0 = 1,222$; $D^{15} = 1,205$; $D^{20} = 1,199$; $n_D^{20} = 1,463$; d'où : $RM = 20,84$ (calc. 20,64).

Analyse. — Un dosage de chlore a donné le résultat suivant : Cl pour 100 = 39,89 (calc. 39,22).

La monochloracroléine est un produit très altérable : incolore au moment de son obtention, il a pris une teinte jaune en moins d'une demi-heure ; au bout de quelques jours, il était transformé en une masse visqueuse brune, s'épaississant de plus en plus, et qui, après sept mois, n'était pas tout à fait solide et n'avait pas complètement perdu l'odeur du produit initial.

LOI DES TROIS TEMPÉRATURES

Par M. MAURICE PRUD'HOMME

27-12-20

I. — *Relations entre les températures absolues critique et d'ébullition*

Il existe plusieurs relations entre la température critique absolue et la température d'ébullition absolue, sous la pression de une atmosphère, qui intéressent les groupes d'éléments gazeux O et VII, ainsi que les corps composés à l'état de gaz ou de vapeurs.

La première est le rapport bien connu des deux températures ⁽¹⁾ : la seconde consiste dans le rapport de la température critique à la différence des deux températures et enfin la dernière est égale au produit des deux premières.

Soient donc T_c et T_1 les températures en question ⁽²⁾. Au lieu du rapport $\frac{T_c}{T_1}$, on a employé le rapport inverse à 3 décimales.

⁽¹⁾ GULDBERG, *Zeitschrift. f. phys. Chem.*, t. V, p. 374 (1890) et PRÉ.-A. GUYE, *Bull. Soc. Chim.*, t. IV, p. 262 (1890).

⁽²⁾ Les données expérimentales sont extraites du *Recueil de constantes physiques* (1913), des *Landolt-Boernstein's Tabellen* (1912), et d'un travail de E. MOLES, « Sur les constantes critiques », *J. Ch. phys.*, t. XVII, p. 415 (1919).

	T_c	T_t	$-\frac{T_t}{T_c}$	$\frac{T_c}{T_c - T_t}$	$\frac{T_c^3}{T_t(T_c - T_t)} = K$
He	7,6⁽¹⁾	4,29	0,564	2,29	4,06
Ne	53	30	0,566	2,30	4,06
Ar	154	86,9	0,564	2,26	4,06
Kr	210,5	121,3	0,576	2,35	4,07
Xe	287,7	164	0,569	2,32	4,07
H	32	20,4	0,633	2,72	4,29
N	127	77,3	0,611	2,57	4,20
O	155	91	0,587	2,42	4,13
Fl	152	86	0,565	2,30	4,07
Cl	419	239	0,571	2,32	4,06
Br	575	336	0,577	2,36	4,08
I	785	457	0,582	2,39	4,10
HFl	362	206	0,569	2,32	4,07
HCl	324,5	190	0,585	2,41	4,10
HBr	363	204	0,562	2,28	4,06
HI	423,7	237	0,560	2,27	4,05
H ² O	646	373	0,576	2,36	4,09
H ² S	373	212	0,570	2,32	4,07
H ² Se	411	231	0,564	2,28	4,06
NH ³	405,5	239,5	0,590	2,43	4,13
PH ³	325,8	187	0,580	2,38	4,10
PCl ³	558,5	349	0,625	2,66	4,27
PBr ³	714	446	0,623	2,66	4,26
AsCl ³	629	403	0,640	2,78	4,34
SiCl ⁴	503	330,6	0,657	2,91	4,43
TiCl ⁴	631	409	0,648	2,84	4,38
GeCl ⁴	550	359	0,652	2,87	4,41
SnCl ⁴	591,7	387	0,654	2,89	4,42
SiBr ⁴	656	426	0,649	2,85	4,39
CH ⁴	191	113	0,590	2,44	4,13
C ² H ⁴	283	168	0,593	2,46	4,14
C ² H ⁶	306	183,5	0,599	2,48	4,16

(1) Tous les nombres obtenus par le calcul sont en gras dans les deux Tableaux.

	T_c	T_1	$\frac{T_1}{T_c}$	$\frac{T_c}{T_c - T_1}$	$\frac{T_c^2}{T_1(T_c - T_1)} = K$
CH ³ FI	318	194	0,610	2,56	4,16
CH ³ Cl	404	249	0,601	2,50	4,16
CH ³ Br	464	277	0,596	2,48	4,15
CH ³ I	528	315	0,600	2,50	4,16
C ² H ⁵ Cl	456	287	0,623	2,65	4,26
C ² H ⁵ Br	499	312	0,625	2,66	4,26
C ² H ⁵ I	554	345	0,620	2,64	4,25
C ⁶ H ⁶	561,5	353	0,629	2,69	4,29
C ⁶ H ⁵ CH ³	593,6	383,7	0,646	2,82	4,37
p. C ⁶ H ⁴ (CH ³) ²	621,5	410,5	0,660	2,94	4,46
m. " "	622	412,2	0,662	2,96	4,46
(1,3,5)C ⁶ H ³ (CH ³) ³	643,5	434	0,674	3,07	4,55
C ¹⁰ H ⁸	741	491	0,662	2,96	4,47
C ⁶ H ⁵ FI	559,6	358	0,640	2,77	4,33
C ⁶ H ⁵ Cl	633	405	0,639	2,77	4,33
C ⁶ H ⁵ Br	670	429	0,640	2,78	4,34
C ⁶ H ⁵ I	721	461	0,639	2,77	4,33
CH ³ .OH	513	339	0,660	2,94	4,46
C ² H ⁵ .OH	515	351	0,682	3,14	4,61
(C ² H ⁵) ² O	466,8	307,6	0,658	2,93	4,38
CO(CH ³) ²	508	329	0,647	2,82	4,38
CH ³ .CO ² H	594,5	391,5	0,658	2,92	4,44
C ² H ⁵ .CO ² H	612	415	0,678	3,10	4,48
C ³ H ⁷ .CO ² H	627,7	435	0,693	3,26	4,71
HCO ² .C ² H ⁵	506	327	0,646	2,82	4,37
C ² H ³ O ² .C ² H ⁵	523	350	0,669	3,02	4,51
C ³ H ⁵ O ² .C ² H ⁵	546	372	0,681	3,13	4,60
C ⁴ H ⁷ O ² .C ² H ⁵	566	393	0,694	3,27	4,71
CH ³ .CN	547,7	354,6	0,647	2,83	4,38
C ² H ⁵ .CN	584	370	0,656	2,90	4,43
C ⁶ H ⁵ .CN	699	464	0,664	2,97	4,48

Les trois fonctions de T_c et T_1 présentent une certaine constance, excepté dans les séries homologues (dérivés du benzène, acides, éthers, nitriles), où elles vont en croissant (¹).

(¹) Voir les valeurs de $\frac{T_1}{T_c}$, *J. Ch. phys.*, t. XVIII, p. 94 (1920).

Mais c'est surtout avec la troisième, que cette constance s'avère, et en particulier pour les groupes d'éléments O et VII, les familles de composés, tels que les hydracides, les chlorures des métalloïdes du groupe V, les chlorures des métaux du groupe IV, les dérivés halogénés des hydrocarbures (méthane, éthane, benzène).

II. — Relations entre les températures absolues critique et de fusion

Le même genre de relations existe entre la température critique et la température de fusion T_f . Comme précédemment, nous ne retiendrons que la dernière, soit :

$$\frac{T_c^2}{T_f(T_c - T_f)} = K'.$$

Le tableau suivant, outre les valeurs de T_f et de K' , renferme celles de :

$$\frac{K}{K'} = \frac{T_1(T_c - T_1)}{T_f(T_c - T_f)} = R \quad T_1 + T_f \quad \frac{T_1 + T_f}{T_c} = R'$$

dont il sera fait usage plus loin.

	T_f	K'	R	$T_1 + T_f$	R'
He	3,8	4,00	1,01	8,09	1,06
Ne	25,5	4,01	1,01	55,5	1,05
Ar	85	4,03	1,007	172	1,11
Kr	104	3,98	1,02	225	1,07
Xe	133	4,01	1,01	297	1,03
H	14	4,04	1,06	34,5	1,07
N	62,5	4,00	1,05	139,8	1,10
O	46	4,79	1,16	136	1,13
Fl	71	4,02	1,01	157	1,03
Cl	171	4,08	1,004	410	1,02
Br	265,7	4,02	1,01	602	1,04
I	386	3,98	1,03	843	1,07
HFl	181	4,00	1,02	391	1,08
HCl	161,7	4,00	1,02	351,7	1,08
HBr	187	4,00	1,01	391	1,07
HI	222	4,00	1,01	459,5	1,08

	T_f	K'	R	$T_1 + T_f$	R'
H ² O	273	4,09	1,00	646	1,00
H ² S	189	4,00	1,01	401	1,07
H ² Se	209	4,00	1,01	440	1,07
NH ³	197,5	4,00	1,03	437	1,07
PH ³	139,5	4,08	1,00	326	1,00
PCl ³	161	4,87	1,14	510	1,09
PBr ³	231,5	4,56	1,07	677	1,07
AsCl ³	255	4,14	1,04	658	1,04
SiCl ⁴	184	4,30	1,03	514,6	1,02
TiCl ⁴	248	4,16	1,04	657	1,04
GeCl ⁴	213	4,21	1,04	572	1,04
SnCl ⁴	240	4,14	1,06	627	1,05
SiBr ⁴	278	4,09	1,07	704	1,07
CH ⁴	89	4,02	1,02	197	1,03
C ² H ⁴	104	4,34	1,04	274	1,03
C ² H ⁶	101,6	4,48	1,07	285	1,07
CH ³ Fl	129	4,13	1,007	321	1,01
CH ³ Cl	170	4,10	1,01	419	1,03
CH ³ Br	189	4,15	1,00	466	1,00
CH ³ I	209	4,15	1,00	524	1,00
C ² H ⁵ Cl	131	4,76	1,11	418	1,09
C ² H ⁵ Br	156	4,64	1,09	468	1,06
C ² H ⁵ I	165	4,75	1,11	510	1,08
C ⁶ H ⁶	278,6	4,00	1,07	631,8	1,12
C ⁶ H ⁵ .CH ³	180,6	4,72	1,08	564	1,05
p C ⁶ H ⁵ (CH ³) ²	288	4,02	1,10	698,5	1,12
m. »	218	4,38	1,01	630	1,01
C ⁶ H ⁵ (CH ³) ³	215,5	4,49	1,01	649,5	1,01
C ¹⁰ H ⁸	353	4,00	1,12	844	1,13
C ⁶ H ⁵ Fl	201	4,33	1,00	559	1,00
C ⁶ H ⁵ Cl	228	4,33	1,00	633	1,00
C ⁶ H ⁵ Br	243	4,29	1,01	672	1,00
C ⁶ H ⁵ I	245	4,43	1,02	706	1,02
CH ³ .OH	175	4,42	1,008	514,6	1,00
C ² H ⁵ .OH	155,4	4,71	1,02	506,8	1,01
(CH ³) ² .OH	155,4	4,41	1,006	463	1,00
CO(CH ³) ²	178	4,39	1,00	507	1,00

	$\overline{T_f}$	$\overline{K'}$	$\overline{R}$	$\overline{T_1 + T_f}$	$\overline{R'}$
$\text{CH}^3.\text{CO}^2\text{H}$	290,5	4,02	1,10	682	1,14
$\text{C}^2\text{H}^5.\text{CO}^2\text{H}$	251	4,13	1,10	666	1,08
$\text{C}^3\text{H}^7.\text{CO}^2\text{H}$	265	4,20	1,12	700	1,11
$\text{HCO}^3.\text{C}^3\text{H}^5$	194	4,23	1,06	521	1,02
$\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2.\text{C}^2\text{H}^5$	190	4,32	1,06	540	1,03
$\text{C}^3\text{H}^5\text{O}^2.\text{C}^2\text{H}^5$	200	4,30	1,04	572	1,04
$\text{C}^4\text{H}^7\text{O}^2.\text{C}^2\text{H}^5$	193	4,45	1,03	586	1,03
$\text{CH}^3.\text{CN}$	228	4,15	1,06	582,6	1,06
$\text{C}^2\text{H}^5.\text{CN}$	169,5	4,74	1,06	539,5	1,04
$\text{C}^6\text{H}^5.\text{CN}$	260	4,29	1,04	724	1,03

III. — Relations entre les trois températures

Nous désignerons par K et K' la valeur numérique des deux fonctions du deuxième degré et ces fonctions elles-mêmes. On constate immédiatement que les valeurs de K et K' (premier et deuxième tableau) se ressemblent beaucoup pour chaque série de corps et marchent parallèlement, K étant généralement $> K'$.

Le rapport $\frac{K}{K'}$ (ou son inverse si $K' > K$) présente encore plus de constance que K et K' pris séparément. En désignant par R ce rapport, on aura :

$$\frac{T_1(T_c - T_1)}{T_f(T_c - T_f)} = R.$$

Le rapport des produits des températures d'ébullition et de fusion par leurs différences respectives avec la température critique est constant.

Ce rapport ne diffère de l'unité que de quelques centièmes et est égal en moyenne à environ 1,04. Dans certains cas, il est égal à l'unité (H^2O , PH^3 , CH^3Br , CH^3I , $\text{C}^6\text{H}^5\text{Fl}$, $\text{C}^6\text{H}^5\text{Cl}$, $(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{O}$, $\text{CO}(\text{CH}^3)^2$) et alors $T_c = T_1 + T_f$. La température critique absolue est égale à la somme des températures absolues d'ébullition et de fusion.

Le rapport de la somme des températures d'ébullition et

de fusion à la température critique, quand il n'est pas égal à l'unité, n'en diffère que de quelques centièmes. Nous le désignerons par la lettre R' .

$$\frac{T_1 + T_f}{T_c} = R'.$$

A l'inspection du second tableau, on constate que pour chaque série de corps, les constantes R et R' diffèrent peu l'une de l'autre. C'est un résultat qu'on peut établir *a priori*.

Si l'on pose : $T_c = (1 + \varepsilon)(T_1 + T_f)$, ε étant une fraction centésimale, la fonction R devient :

$$\frac{T_1 T_f (1 + \varepsilon) + \varepsilon T_1^2}{T_1 T_f (1 + \varepsilon) + \varepsilon T_f^2}.$$

Ce quotient diffère aussi très peu de l'unité, à première vue, et comme il est facile de le vérifier, sur quelques exemples.

Les deux relations R et R' sont la conséquence l'une de l'autre. La seconde, qui est la plus simple, représentera le mieux la *loi des trois températures* et pourra s'énoncer :

Le rapport de la somme des températures absolues d'ébullition et de fusion à la température critique absolue est constant.

La valeur de la constante varie avec chaque série de corps : en moyenne elle est d'environ 1,05. Dans certains cas (8) elle est égale à l'unité (1).

On sait que l'égalité des fonctions R et R' a lieu quand $T_1 + T_f = T_c$.

Il y a pourtant quelque intérêt à développer la relation :

$$\frac{T_1(T_c - T_1)}{T_f(T_c - T_f)} = \frac{T_c}{T_1 + T_f}.$$

On arrive à une équation du 3^e degré en T_1 .

$$T^3 - (T_c - T_f)T^2 - T_c T_f T + T_c T_f (T_c - T_f) = 0$$

qui a pour racines

$$T_c - T_f, \quad \sqrt{T_c T_f} \quad \text{et} \quad -\sqrt{T_c T_f}.$$

(1) Sur les 63 corps étudiés, pour 44, $T_1 + T_f > T_c$: pour les 11 restants c'est le rapport inverse.

Pour certains corps la valeur observée de T_1 correspond bien à la seconde racine :

	T_1 obs.	$\sqrt{T_c T_f}$
SiBr^4	426	427
CH^3CN	354	353

Les fonctions K , K' et R' correspondent aux 3 équations :

$$\begin{aligned} T_c^2 - K T_1 T_c + K T_1^2 &= 0 \\ T_c^2 - K' T_f T_c + K' T_f^2 &= 0 \\ T_1 + T_f - R T_c &= 0 \end{aligned}$$

Les deux premières permettent de calculer T_c en fonction de T_1 et de T_f ou inversement : la troisième donnera la valeur d'une des trois températures en fonction des deux autres. Ces équations se contrôlent mutuellement et permettent de vérifier certaines données expérimentales.

Connaissant une des trois températures, on pourra calculer les deux autres, si le corps envisagé appartient à une série pour laquelle les constantes K , K' et R' sont bien établies.

Hélium. — Calcul de T_c et T_f :

$$\begin{array}{lll} 1^0 \quad T_1 = 4,29 & K = 4,06 & T_c = 7,6 \\ 2^0 \quad T_c = 7,6 & K' = 4,00 & T_f = 3,8 \\ 3^0 \quad T_1 + T_c = 11,9 & R' = 1,04 & T_f = 3,6 \end{array}$$

Néon. — Calcul de T_f :

$$\begin{array}{lll} 1^0 \quad T_c = 53 & K' = 4,01 & T_f = 25,2 \\ 2^0 \quad T_1 + T_c = 83 & R' = 1,04 & T_f = 25,1 \end{array}$$

Fluor. — Calcul de T_c :

$$\begin{array}{lll} 1^0 \quad T_1 = 86 & K = 4,08 & T_c = 152 \\ 2^0 \quad T_f = 40 & K' = 4,03 & T_c = 80 \pm 6 \end{array}$$

Les deux valeurs de T_c devraient être égales : il est donc à présumer que la valeur de T_f est inexacte.

Calcul de T_f :

$$\begin{array}{lll} 1^0 \quad T_c = 152 & K' = 4,03 & T_f = 71 \\ 2^0 \quad T_1 + T_c = 238 & R' = 1,04 & T_f = 72 \end{array}$$

Acide fluorhydrique. — Calcul de T_c :

$$1^0 T_1 = 292,5 \qquad K = 4,07 \qquad T_c = 519$$

Le nombre 519 est certainement trop fort, si on le compare aux valeurs correspondantes de HCl, HBr, HI. Il est donc probable que la valeur de T_1 est inexacte : on aura recours à la fonction K'

$$2^0 T_f = 181 \qquad K' = 4,00 \qquad T_c = 362$$

Calcul de T_1 :

$$3^0 T_c = 362 \qquad K = 4,07 \qquad T_1 = 205$$

$$4^0 T_f + T_c = 543 \qquad R' = 1,07 \qquad T_1 = 206$$

Fluorure de méthyle. — Calcul de T_f :

$$1^0 T_c = 318 \qquad K' = 4,16 \qquad T_f = 131$$

$$1^0 T_1 + T_c = 512 \qquad R' = 1,02 \qquad T_f = 130$$

Fluorobenzène. — Calcul de T_f :

$$1^0 T_c = 559,6 \qquad K' = 4,35 \qquad T_f = 200,5$$

$$2^0 T_1 + T_c = 918 \qquad R' = 1,05 \qquad T_f = 201$$

Tétrachl. de germanium. — Calcul de T_f :

$$1^0 T_c = 550 \qquad K' = 4,70 \qquad T_f = 219$$

$$2^0 T_1 + T_c = 909 \qquad R' = 1,05 \qquad T_f = 218$$

On constate à l'inspection du premier tableau qu'on a toujours $T_1 > \frac{T_c}{2}$. Au contraire, d'après le second, T_f parfois sensiblement égal à $\frac{T_c}{2}$, est dans tous les autres cas plus petit. On en déduit facilement que pour T_1 il faut prendre la racine dont le deuxième terme est précédé du signe + et pour T_f celle dont ce terme est précédé du signe —.

Le Gérant : F. AMIRAULT.

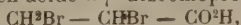
ACIDE ACRYLIQUE ET ÉTHERS ACRYLIQUES ACIDES ET ÉTHERS HALOGÉNO-PROPIONIQUES

PAR MM. CHARLES MOUREU, MARCEL MURAT et LOUIS TAMPPIER

(2-11-20)

Si l'acide acrylique $\text{CH}^2 = \text{CH} - \text{CO}^2\text{H}$, le plus simple des acides non saturés, n'a jusqu'ici fait l'objet que d'un nombre relativement restreint de recherches, la raison en est, sans nul doute, dans les difficultés que présentait sa préparation ⁽¹⁾. Il semble bien que le meilleur des divers procédés qui ont été donnés jusqu'ici, tout en laissant encore à désirer, soit celui que l'un de nous fit connaître en 1893 ⁽²⁾, consistant à soustraire les éléments de l'acide chlorhydrique à l'acide β -chloropropionique $\text{CH}^2\text{Cl} - \text{CH}^2 - \text{CO}^2\text{H}$, qu'on obtenait par l'oxydation nitrique du « chlorhydrate d'acroléine » $(\text{CH}^2\text{Cl} - \text{CH}^2 - \text{CHO})^n$. Le gros obstacle résidait dans la préparation de la matière première, l'acroléine $\text{CH}^2 = \text{CH} - \text{CHO}$, longue et pénible à obtenir et d'une

⁽¹⁾ Parmi les chimistes qui, en dehors de l'un de nous, ont étudié la préparation de l'acide acrylique, nous mentionnerons : Redtenbacher, Claus, Caspary et Tollens, Zotta, Beilstein, Wislicenus, Thomsen, Linnemann, Wagner, Biilmann, Wohlk, Favorsky, Lossen et Kowski, Brühl, Blaise et Maire, etc. Le plus avantageux des procédés décrits par ces différents auteurs est certainement celui de Biilmann (*J. f. Pr. Ch.* 61, 215), qui constitue une excellente mise au point du procédé Caspary et Tollens : transformation de l'alcool allylique en dibromure, oxydation en acide α - β -dibromopropionique



réduction de ce dernier par le zinc.

⁽²⁾ CH. MOUREU, Thèse de doctorat ès sciences, Paris (1893) ; *Annales Chim. Phys.*, [7], 2 (1894), 191.

grande instabilité. Une telle difficulté n'existe plus maintenant. Grâce à la découverte récente de procédés de fabrication industrielle et de stabilisation de l'acroléine⁽¹⁾, l'on peut se procurer aisément, aujourd'hui, des quantités quelconques de cet aldéhyde à l'état pur ; et nous nous bornerons à indiquer qu'au cours des expériences décrites dans le présent mémoire, on en a traité plusieurs kilogrammes.

Convaincus que la susdite méthode de préparation de l'acide acrylique était susceptible d'amélioration notable, nous en avons soumis chacune des phases successives à une étude systématique, et nous avons réussi à établir un procédé qui constitue un progrès sérieux sur le mode opératoire antérieur. Il nous a été alors possible d'exécuter sur l'acide acrylique une série de recherches, qui sont les unes d'ordre physico-chimique et les autres d'ordre purement chimique.

Nous résumerons d'abord nos expériences relatives à la préparation de l'acide, et nous décrirons ensuite nos études sur l'acide lui-même. Ces dernières, outre quelques constantes et caractères divers du corps pur, concernent principalement l'éthérification par différents alcools, la fixation du brome et des acides halohydriques XH sur l'acide et ses éthers, ainsi que l'obtention des mêmes éthers $CH^2 = CH - CO^2R$ par soustraction des acides halohydriques aux éthers halogéno-propioniques $CH^2X - CH^2 - CO^2R$.

I. — PRÉPARATION DE L'ACIDE ACRYLIQUE

a) *Chlorhydratation de l'acroléine.* — L'acroléine fixe avec avidité le gaz chlorhydrique. Nous dirigeons un courant de gaz (bien desséché) dans l'acroléine refroidie vers

⁽¹⁾ CH. MOUREU et A. LÉPAPE, *C. R.* 169 (1919), 885. CH. MOUREU, CH. DUFRAISSE, P. ROBIN et J. POUGET, *C. R.* 170 (1920), 26 ; *Annales de Chimie*, [9], XV (1921), 158-211.

— 15° (glace-sel) ; l'absorption est très nette et instantanée. On arrête le courant dès qu'on aperçoit des fumées d'acide chlorhydrique à la sortie de l'appareil. La durée d'une opération, pour 100 g. d'acroléine, était d'environ 2 heures,

Nos expériences ont porté tantôt sur 100 g. d'acroléine (pure et stabilisée par 1/1000 d'hydroquinone), tantôt sur 200 g. Le poids de gaz chlorhydrique absorbé était toujours voisin du poids théorique : 100 g. d'acroléine absorbaient environ 65 g. de gaz, (la quantité calculée étant 65 g.), dont une petite quantité non combinée et se trouvant dissoute dans le produit. On obtenait ainsi un liquide épais, jaune clair ou jaune-brun, où bientôt apparaissaient des cristaux qui parfois envahissaient toute la masse. Ces cristaux, observés pour la première fois par Geuther et Cartmell ⁽¹⁾, ont été étudiés par Grimaux et Adam ⁽²⁾, qui leur assignent la formule d'un trimère ($\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CH}^2 - \text{CHO}$)³. Nous en avons isolé aisément une quantité assez notable ; après purification par recristallisation dans l'alcool absolu, ce sont de fines aiguilles blanches fondant exactement à 35°5 (d'après Geuther et Cartmell, le corps fond à 32° ; d'après Grimaux et Adam, à 33°5 ; d'après Krestownikoff, à 34°5-35°5).

b) *Acide β -chloropropionique*. — L'oxydation du chlorhydrate d'acroléine en acide β -chloropropionique $\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CH}^2 - \text{CO}^2\text{H}$ ⁽³⁾ est la phase la plus délicate de la préparation de l'acide acrylique : suivant la manière dont elle est conduite, les rendements peuvent varier considérablement. C'est généralement le produit brut, c'est-à-dire le liquide tel qu'il se présentait aussitôt après la chlorhydratation, que l'on traitait en vue de l'obtention de l'acide β -chloropropionique. Il paraît même prudent d'effectuer l'oxydation le plus tôt possible ; et nous signalerons que, dans un de nos essais, pendant qu'on

(1) *Lieb. Annal.*, 112 (1859), 3.

(2) *Bull. Soc. Chim.*, 36 (1881), 23.

(3) KRESTOWNIKOFF, *J. Soc. chim. russe*, 11, 248.

liquéfiait au bain-marie (40°) le produit de la chlorhydratation pris en masse, le tout se transforma brusquement en un goudron épais et noir.

On oxydait, comme dans les recherches antérieures, par l'acide nitrique. Nous avons fait varier successivement les principales conditions : proportions de l'acide nitrique et du chlorhydrate d'acroléine, concentration de l'acide nitrique, température. Après un grand nombre d'essais, voici le mode opératoire auquel nous nous sommes arrêtés :

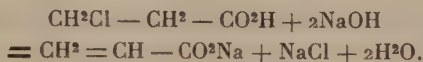
On emploie, pour 150 g. de chlorhydrate d'acroléine, 350 g. d'acide nitrique de densité 1,49 à 15° ; l'acide est réparti dans 6 ballons à long col, où l'on verse peu à peu, en agitant, la quantité correspondante de produit à oxyder. La réaction est très vive, surtout au début, et il faut avoir soin de maintenir le ballon sous un bon courant d'eau ⁽¹⁾. Le contenu des divers ballons est finalement rassemblé dans un seul, et le tout est chauffé au bain-marie jusqu'à disparition des vapeurs nitreuses. Après refroidissement, on étend de 2 volumes d'eau, et on épuise à l'éther. La liqueur éthérée ayant été séchée sur le chlorure de calcium et l'éther chassé par distillation (à la colonne), on distille le résidu dans le vide. La fraction qui passe à 110°-130° sous 20 mm. ne tarde pas à se prendre en une masse de cristaux, qui fondent à 40°-42°. L'acide pur fond à 42° et distille à 108° sous 12 mm., à 124° sous 25 mm. Les rendements sont voisins de 50 o/o ⁽²⁾.

(1) L'attaque est assez inégale suivant les opérations ; elle ne se déclare parfois qu'après un temps assez long

(2) Les têtes de distillation renferment généralement de notables quantités d'acide acrylique, qu'on peut séparer par distillation fractionnée (sous pression réduite), ou encore en traitant ces portions comme de l'acide β -chloropropionique.

Dans les eaux-mères de la préparation, on trouve souvent (si l'attaque par NO^3H a été très violente) de fortes quantités d'acide oxalique. Nous avons d'ailleurs observé, en chauffant vers 100° l'acide β -chloropropionique pur avec de l'acide nitrique (de densité 1,47), un dégagement régulier de gaz carbonique, indice d'une attaque profonde de la substance.

c) *Acide acrylique*. — Il s'agit de soustraire, par un alcali, les éléments de l'acide chlorhydrique à l'acide β -chloropropionique. 2 mol. de soude sont théoriquement nécessaires et suffisantes pour cette réaction, conformément à l'équation :



Nous avons donc effectué une série d'essais en mettant en œuvre exactement 2 mol. de soude. Nous avons fait varier successivement la température, la concentration et la durée de l'opération. Les essais étaient faits sur 1/100^e ou sur 1/50^e de molécule d'acide β -chloropropionique brut. On se rendait compte de la marche de la réaction en titrant, en présence de phénolphtaléine, la quantité de soude n'ayant pas réagi.

On s'est assuré que la soude saturait d'abord, et complètement, l'acide β -chloropropionique, en traitant 1/100^e de molécule d'acide par 2/100^e de molécule de soude étendue d'une grande quantité d'eau et effectuant aussitôt le titrage; ce dernier indiquait très exactement la disparition de 1/100^e de molécule de soude.

Nos expériences sont résumées dans les tableaux ci-dessous. Les nombres indiqués représentent les pourcentages de soude consommée, par rapport aux quantités théoriques, pour la soustraction de HCl (¹).

(¹) Une seconde réaction, donnant naissance à l'acide hydracrylique, peut et doit également se produire :



Nos rendements élevés en acide acrylique (voir plus loin) prouvent que la réaction avec soustraction pure et simple de HCl est très prédominante (du moins dans nos conditions de préparation de l'acide acrylique), résultat qui concorde avec les expériences de LOSSEN et KOWSKI (*Lieb. Annal.*, 342 (1906), 112-155) sur l'acide β -bromopropionique. Aussi, pour la simplification de notre exposé, négligerons-nous dans la suite cette réaction accessoire, comme si la première se produisait seule.

TABLEAU I. — OPÉRATIONS A LA TEMPÉRATURE ORDINAIRE (12°-18°)
*Pourcentages de soude consommée (par rapport à la théorie) pour
la soustraction de HCl.*

Temps	Soude à 10 o/o	Soude à 5 o/o	Soude à 2 o/o
15 heures	60 o/o	39 o/o	11,5 o/o
39 »	77 »	59 »	23 »
87 »	83 »	68 »	34 »
111 »	86,5 »	75 »	43,5 »
135 »	87,5 »	77 »	49 »
159 »	90 »	79 »	53,5 »

TABLEAU II. — OPÉRATIONS A 50°
*Pourcentages de soude consommée (par rapport à la théorie) pour
la soustraction de HCl.*

Temps	Soude à 10 o/o	Soude à 5 o/o	Soude à 2 o/o
15 minutes	80 o/o	62 »	39,5 o/o
30 »	84,5 »	74,5 »	43,5 »
45 »	87 »	75,5 »	51 »
60 »	88 »	78 »	57 »
75 »	89,5 »	79,5 »	60 »

TABLEAU III. — OPÉRATIONS A 93°
*Pourcentages de soude consommée (par rapport à la théorie) pour
la soustraction de HCl.*

Temps	Soude à 10 o/o	Soude à 5 o/o	Soude à 2 o/o
15 minutes	93,5 o/o	92,5 o/o	92 o/o
30 »	95,5 »	94,5 »	93,5 »
45 »	96 »	95,5 »	94 »
60 »	96,5 »	95,5 »	94 »
75 »	96,5 »	96 »	94 »

TABLEAU IV. — OPÉRATIONS A L'ÉBULLITION (REFLUX)

Pourcentages de soude consommée (par rapport à la théorie) pour la soustraction de HCl.

Temps	Soude à 10 o/o	Soude à 5 o/o	Soude à 2 o/o
5 minutes	96,5 o/o	95 o/o	92 o/o
10 »	96,8 »	95,5 »	93,5 »
15 »	96,8 »	96 »	93,5 »
20 »	96,8 »	96 »	93,5 »
30 »	96,8 »	96 »	93 »
45 »	97 »	96 »	94 »
60 »	97 »	96,5 »	94 »
75 »	97 »	96,5 »	94 »

On voit, d'après ces données, que la vitesse de la réaction croît rapidement avec la température, d'une part, et avec la concentration de la solution alcaline, d'autre part. Alors qu'à la température ordinaire, avec la soude à 10 pour 100 les 9 dixièmes de l'acide chlorhydrique ne sont soustraits qu'après 6 jours 1/2, ils le sont après 1 heure 1/4 à 50°, en moins d'un quart d'heure à 93°, en moins de 5 minutes à l'ébullition. De même, tandis qu'à la température de 50° la soude à 2 pour 100 n'élimine que les 2/5 de l'acide chlorhydrique en un quart d'heure, la soude à 5 pour 100 en élimine près des 2/3 et la soude à 10 pour 100 les 4/5. Il est à remarquer toutefois que l'influence de la température, comme on pouvait s'y attendre, est beaucoup plus considérable que celle de la concentration.

L'étude cinétique approfondie de la réaction conduirait sans doute à des résultats intéressants. Notre intention est de la reprendre ultérieurement. Nous nous contenterons aujourd'hui d'en tirer les indications utiles pour une préparation avantageuse de l'acide acrylique.

A une solution de 108 g. 5 (1 mol.) d'acide β -chloropropionique dans son poids d'eau on ajoute 800 cc. d'une solution

aqueuse de soude caustique renfermant 80 g. (2 mol.) de NaOH, et le tout, contenu dans un ballon de 1 litre 1/2, est chauffé à reflux pendant un quart d'heure. Un titrage alcalimétrique montre qu'une proportion de 7 pour 100 de la soude destinée à la soustraction de HCl n'a pas réagi. On ajoute de l'acide sulfurique titré en quantité suffisante pour saturer l'alcali libre et déplacer l'acide acrylique, avec un dixième en plus, et on épuise la liqueur (environ 1 litre) avec son volume d'éther (bien privé d'alcool) employé en trois fois. La liqueur éthérée, après lavage à l'eau (pour éliminer des traces d'acide sulfurique) et dessiccation (2 fois) sur du chlorure de calcium, est distillée. On sépare d'abord l'éther (à la colonne), et le résidu est distillé dans le vide. On recueille, passant à 47°-52° sous 14 mm., 58 g. d'acide acrylique (il reste, comme résidu, 6 g. d'une gomme noirâtre). Rendement : 80,5 p. 100. Si on considère le rendement à partir de l'acroléine, il est de 40 pour 100. Nous pensons d'ailleurs qu'il pourrait être encore amélioré, surtout par une étude méthodique de la préparation de l'acide β -chloropropionique⁽¹⁾.

L'acide obtenu est très sensiblement pur. Redistillé, il passe à 48°5 sous 15 mm.

II. — CARACTÈRES ET CONSTANTES PHYSIQUES DE L'ACIDE ACRYLIQUE

Profitant de ce que nous avons à notre disposition une quantité relativement importante d'acide acrylique (plusieurs centaines de grammes), nous avons tout d'abord fait une révision sérieuse de ses principaux caractères physiques, et

(1) Nous ferons remarquer que dans le calcul du rendement en acide acrylique à partir de l'acroléine, on n'a pas tenu compte de l'acide acrylique qu'on peut extraire, comme nous l'avons dit plus haut, des têtes de distillation de l'acide β -chloropropionique.

nous avons en outre déterminé quelques constantes physico-chimiques.

Partant de l'acide pratiquement pur tel que nous l'avons préparé ci-dessus (eb. $48^{\circ}5$ sous 15 mm.) (l'échantillon fixait la quantité théorique de brome en solution dans le tétrachlorure de carbone), nous l'avons soumis, en vue d'une purification aussi parfaite que possible, à une série de trois congélations dans l'eau glacée, en éliminant soigneusement chaque fois les portions demeurées liquides. C'est sur le produit finalement obtenu que nous avons effectué nos déterminations. Il donnait, par une solidification lente, de très beaux cristaux blancs, paraissant être des prismes droits ou monocliniques (?) dont la base était un rhombe très voisin du carré. Un titrage acidimétrique, exécuté en présence de phtaléine du phénol, indiquait $99,5$ pour 100 d'acide acrylique ; ce faible écart est évidemment de l'ordre des erreurs d'expérience, et nous considérons que nous avons entre les mains un produit très pur.

Point de fusion. — Les différents auteurs ont donné des chiffres assez discordants ; notamment, 7° - 8° (Linnemann) ; $10^{\circ}1$ - $10^{\circ}2$ (Biilmann) ; 13° (Rüber et Schetelig).

Nous avons opéré avec un thermomètre gradué en dixièmes de degré, dont le réservoir plongeait dans 5 cc. d'acide acrylique occupant le fond d'un tube à essai, lequel plongeait lui-même dans un bain d'éther ; au moyen d'un courant d'air à travers l'éther, on abaissait progressivement la température de l'ensemble. Nous avons mis ainsi l'acide en surfusion à différentes températures, comprises entre 9° et 12° ; on amorçait chaque fois la cristallisation au moyen d'un petit cristal d'acide ; la colonne thermométrique remontait rapidement, et l'on notait la température maxima obtenue. Les maxima observés se plaçaient entre $12^{\circ},05$ (surfusion, 9°) et $12^{\circ},3$ (surfusion, 12°).

Notre point de fusion est donc $12^{\circ}3$.

Point d'ébullition. — On trouve, notamment : 140° (Tolens); $139^{\circ}78$ (Linnemann); $140^{\circ}8-141^{\circ}7$ (Bilimann).

Une détermination très soignée nous a donné $141^{\circ}6$ sous 752 mm. Nous avons observé que la température de distillation avait tendance à monter au bout de quelques minutes d'ébullition, en même temps que le produit paraissait se polymériser partiellement à cette température. Aussi convient-il de n'opérer que sur peu de matière pour cette détermination. D'une manière générale, au cours des recherches sur l'acide acrylique, il faudra le distiller de préférence sous pression réduite.

Densité. — Eykmann a donné $D_{4^{\circ}}^{16^{\circ}} = 1,0621$. Nous avons trouvé : $D_{4^{\circ}}^{12^{\circ}} = 1,0600$ (liquide en surfusion); $D_{4^{\circ}}^{20^{\circ}} = 1,0511$.

Indice de réfraction et réfraction moléculaire. — Mesuré au réfractomètre de Féry, l'indice pour la raie D a été trouvé $n_D^{20^{\circ}} = 1,4224$. D'où l'on tire, pour la réfraction moléculaire : $RM = 17,42$ (calc. 17,22),

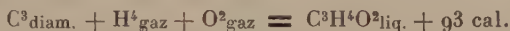
Chaleur de neutralisation. — Nous nous bornerons à rappeler ici les résultats du travail de Moureu et Boutaric ⁽¹⁾. Ces auteurs ont trouvé, pour la chaleur moléculaire de neutralisation (par la sonde en liqueur étendue), 13,85 cal. Rappelons, comme termes de comparaison, les chaleurs moléculaires de neutralisation de l'acide formique et de l'acide acétique, qui sont respectivement de 13,4 cal. et 13,3 cal. L'acide acrylique apparaît ainsi comme un acide sensiblement plus fort que les acides formique et acétique, ce qui concorde avec sa nature d'acide éthylénique à double liaison contiguë au carboxyle.

Chaleur de combustion. — Moureu et Boutaric ⁽²⁾, dont nous ne ferons que rappeler ici les expériences, ont trouvé,

⁽¹⁾ *Journal de Chimie-Physique* (1920), 18, 348.

⁽²⁾ *Loc. cit.*

pour la chaleur moléculaire de combustion (identique à volume constant et sous pression constante), 327,9 cal. ; d'où, pour la chaleur de formation à partir des éléments :



Des mesures antérieures de Rüber et Schetelig ⁽¹⁾, avaient donné un résultat sensiblement identique.

Conductivité électrique et constante de dissociation. — D'après les mesures de Moureu et Boutaric ⁽²⁾, la conductivité moléculaire limite de l'acide acrylique, à 18°, est égale à 350 mhos. Les mêmes auteurs ont trouvé, pour la constante de dissociation à 18° : $K = 5,6.10^{-5}$. Indiquons, à titre de comparaison, que la constante de dissociation de l'acide acétique, à la même température (18°), est égale à $K = 1,83.10^{-5}$, nouvelle preuve que l'acide acrylique est un acide plus fort que l'acide acétique.

III. — ACTION DE LA LUMIÈRE ET DE LA TEMPÉRATURE SUR L'ACIDE ACRYLIQUE

Action de la lumière. — Nous avons mis en observation, dans des petits tubes scellés, de l'acide acrylique pur, à l'obscurité ou sous des éclairages d'intensités diverses, la température ambiante étant comprise entre 0° et 15°. Voici nos observations.

À l'obscurité, ou à la lumière diffuse du laboratoire, pas d'altération sensible après deux mois (point de fusion : 12°3 ; $D_D^{18} = 1,0522$).

À la lumière vive du jour et au soleil, en hiver, après 12 jours, un tiers environ de l'acide s'était transformé en une masse blanche solide et opaque, occupant le fond du tube et

⁽¹⁾ *Zeit. phys. Chem.*, 48 (1904), 345.

⁽²⁾ *Loc. cit.*

qui est probablement un polymère (?). Le liquide surnageant était limpide et constitué par de l'acide sensiblement pur (point de fusion $11^{\circ}9$; $D^{18} = 1,0528$).

Exposé, dans un tube en quartz, aux radiations ultraviolettes produites par une lampe à vapeur de mercure (110 volts, 5 ampères, distance à la lampe 10 cm.), l'acide acrylique se transforme presque entièrement, en 1 heure 1/2, en une masse blanche analogue à la précédente.

On voit que l'acide acrylique est sensible aux radiations lumineuses, et surtout à celles, comme on pouvait le prévoir, de courte longueur d'onde. Il est indispensable, pour le conserver, de le tenir à l'obscurité.

Action de la température. — On a chauffé pendant 12 heures, dans de petits tubes scellés, 1 cc. d'acide acrylique, à des températures progressivement croissantes. Jusqu'à 60° , on ne constate pas de changement. A 70° , le liquide se colore. A 80° , le liquide se trouble dans quelques tubes; le contenu de l'un des tubes resté limpide a pour densité $D_0^{15} = 1,0498$ et titre 97 o/o (altération). A 90° et au dessus, la production du trouble s'accélère et a lieu dans tous les tubes. A 110° - 120° presque tout est solidifié.

Comme on le voit, l'acide acrylique est sensible à la chaleur, et l'altération progresse rapidement avec l'élévation de la température.

IV. — ACTION DES ACIDES HALOHYDRIQUES SUR L'ACIDE ACRYLIQUE. ACIDES β -HALOGÉNO-PROPIONIQUES

Linnemann a indiqué que les acides halohydriques XH s'unissent à chaud (les autres conditions ne sont pas spécifiées) avec l'acide acrylique en donnant les acides β -halogéno-propioniques $\text{CH}^2\text{X} - \text{CH}^3 - \text{CO}^2\text{H}$ (1).

(1) Lieb. Annal., 163, 95.

Wislicenus, en chauffant à 130° l'acide acrylique avec la solution d'acide iodhydrique saturée, a obtenu l'acide β -iodopropionique $\text{CH}_2\text{I}-\text{CH}_2-\text{CO}^2\text{H}$ ⁽¹⁾.

Nous avons reconnu que les gaz chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique réagissaient immédiatement à froid sur l'acide acrylique, en donnant, en quantité théorique, l'acide β -halogéné correspondant.

On a saturé de gaz chlorhydrique sec 3 g. 7 d'acide acrylique maintenu dans un petit tube au voisinage de 12° ; le tube a été rempli du même gaz puis bouché, et le tout a été abandonné pendant 24 heures. Le produit s'est entièrement solidifié. On le fait fondre à une douce chaleur, on chasse l'excès de gaz chlorhydrique par un courant d'air, et on distille dans le vide. La totalité passe à 120°-130° sous 25 mm., et le distillat se prend spontanément en une masse cristalline blanche fondant à 41°. Le poids d'acide β -chloropropionique obtenu est 5 g. 3 (calc. 5 g. 6).

On a de même, en employant le même mode opératoire, traité l'acide acrylique par le gaz bromhydrique (desséché sur du bromure de calcium fondu). La masse blanche obtenue est constituée par de l'acide β -bromopropionique pratiquement pur $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}_2-\text{CO}^2\text{H}$; un simple essorage au papier le donne fondant à 62° (d'après Lederer ⁽²⁾ le corps pur fond à 62°5). Avec 4 g. 4 d'acide acrylique on a obtenu 9 g. 1 d'acide bromé (calc. 9 g. 3).

Le gaz iodhydrique attaque énergiquement l'acide acrylique : on observe aussitôt un échauffement notable, et des cristaux obstruent rapidement l'orifice du tube qui amène le gaz (desséché sur l'acide métaphosphorique). Aussi est-il nécessaire de diluer l'acide dans un peu d'éther, qui empêche l'apparition de ces cristaux. On sature de gaz et on évapore au bain-marie l'éther, qui abandonne l'acide β -iodopropioni-

⁽¹⁾ *Lieb. Annal.*, 162, 2.

⁽²⁾ *J. f. pr. chem.* [2], 42, 384.

que presque pur. Après recristallisation dans l'éther, il se présente en cristaux jaunâtres qui fondent à 82° (point de fusion indiqué par Wislicenus pour un produit incolore purifié par cristallisation dans l'eau : 83° - 84°).⁽¹⁾ Avec 4 g. 3 d'acide acrylique, on a obtenu 11 g. 8 d'acide iodé (calc. 12 g.).

V. — ÉTHERS DE L'ACIDE ACRYLIQUE ET DES ACIDES HALOGÉNO-PROPIONIQUES

L'éthérification directe de l'acide acrylique, avant nos recherches, n'avait pas, à notre connaissance, été réalisée. En distillant un mélange d'acide acrylique ou d'acrylate de soude, d'alcool et d'acide sulfurique, Redtenbacher ⁽²⁾ obtint un mélange, qui renfermait vraisemblablement de l'acrylate d'éthyle.

Claus ⁽³⁾ n'eut guère plus de succès en traitant l'acrylate de plomb par l'iodure d'éthyle à 130° ; et, d'autre part, Linemann ⁽⁴⁾, en faisant agir l'acide chlorhydrique sur l'acide acrylique et l'alcool, obtint non l'acrylate d'éthyle mais le β -chloropropionate d'éthyle.

C'est Caspary et Tollens ⁽⁵⁾ qui véritablement ont préparé les premiers éthers acryliques. En traitant par la poudre de zinc et l'acide sulfurique les éthers α - β dibromopropioniques $\text{CH}^2\text{Br} - \text{CHBr} - \text{CO}^2\text{R}$ en solution dans l'alcool correspondant, ils obtiennent les acrylates d'éthyle, de méthyle et d'allyle. Ils font remarquer que ces éthers ne peuvent pas être préparés à partir de l'acide acrylique ou de son sel d'argent. Le même procédé a été mis en œuvre, notamment, par Kahlbaum ⁽⁶⁾, qui a spécialement étudié l'acrylate de méthyle,

⁽¹⁾ *Loc. cit.*

⁽²⁾ *Lieb. Annal.*, 47, (1843), 113.

⁽³⁾ *Ann. Chem. Pharm.*, Supp., 2, 117.

⁽⁴⁾ *Lieb. Annal.*, 163 (1872), 96.

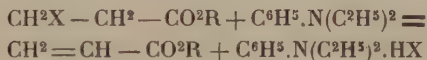
⁽⁵⁾ *Lieb. Annal.*, 167 (1873), 247.

⁽⁶⁾ *Berichte*, 13 (1880), 2349.

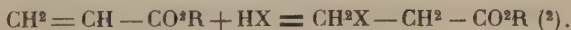
et par Weger (¹), qui a préparé en outre l'acrylate d'éthyle et l'acrylate de propyle.

Reprenant cette étude, et ne doutant pas de la possibilité d'éthérifier directement l'acide acrylique, nous avons d'abord recherché les meilleures conditions de cette éthérification, et nous avons aisément réussi à préparer différents éthers d'alcools de la série grasse ou de la série cyclique.

En second lieu, étant donnée la facilité avec laquelle les dérivés β -halogéno-propioniques perdent les éléments des acides halohydriques sous l'action des alcalis, nous avons pensé qu'on pourrait obtenir les éthers acryliques en traitant les éthers β -halogéno-propioniques par une base tertiaire comme la diéthylaniline, qui soustrairait les éléments de l'acide halohydrique en respectant la fonction éther-sel. Nos prévisions ont été confirmées par l'expérience : l'élimination s'effectue à chaud, d'après l'équation suivante :



Réciproquement, nous avons établi que les éthers acryliques fixaient aisément les acides halohydriques en donnant les éthers halogéno-propioniques :



Nous décrirons ci-dessous ces diverses transformations, ainsi que quelques caractères des produits obtenus, dont plusieurs n'avaient pas encore été préparés.

L'acrylate d'éthyle étant le corps que nous avons le plus étudié, c'est par lui que nous commencerons notre exposé.

(¹) *Lieb. Annal.*, 221 (1883), 79.

(²) Cette propriété des éthers acryliques explique pourquoi, comme l'a montré l'un de nous, on obtient, quand on traite le chlorure d'acryle $\text{CH}^2 = \text{CH} - \text{COCl}$ par un alcool R.OH , non pas un éther acrylique $\text{CH}^2 = \text{CH} - \text{CO}^2\text{R}$, mais un éther β -chloropropionique $\text{CH}^2\text{Cl} - \text{CH}^2 - \text{CO}^2\text{R}$, l'acide chlorhydrique éliminé entre le chlorure d'acryle et l'alcool se fixant aussitôt sur la liaison éthylénique (Ch. MOUREU, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7^e série, 2 (1894), 191).

Acrylate d'éthyle et halogéno-propionates d'éthyle

Ethérification de l'acide acrylique. — 1. Nous avons d'abord étudié l'éthérification par l'alcool absolu en l'absence de tout adjuvant. On chauffe, dans une étuve maintenue à 155°, quantités équimoléculaires d'acide et d'alcool, pendant 1 heure, après laquelle on dose l'acide éthérifié par un titrage acidimétrique de l'acide resté libre. Voici les résultats de deux expériences :

	I	II
Acide acrylique mis en réaction . . .	0g. 7647	0g. 6913
Quantité d'acide éthérifié	0,1477	0,1441
Vitesse d'éthérification (proportion centésimale éthérifiée en 1 heure) .	19,3	20,8

Avec l'acide acétique et dans les mêmes conditions, la vitesse, d'après Mentschutkine, est égale à 47, c'est-à-dire notablement plus élevée ⁽¹⁾.

Nous avons ensuite effectué quelques opérations en présence d'alcool en excès. On a chauffé dans une série de petits tubes scellés, à des températures croissantes, de l'acide acrylique avec le double de son poids d'alcool absolu (soit 3 fois la quantité théorique), et on a suivi les progrès de l'éthérification par des titrages acidimétriques. On a trouvé qu'il n'y avait pas eu de réaction appréciable à 110° au bout d'une heure. A 120°, après 8 heures, les trois quarts de l'acide sont restés libres. A 130°, après 8 heures, il en reste encore plus

(1) Nos résultats sont à rapprocher de ceux qui résultent des travaux de Th. Williams et Y.-Y. Sudborough (*J. chem. Soc. Trans.*, 99 (1911), 2307). Ces auteurs ont mis en évidence la difficulté générale d'éthérification des acides α - β -éthyléniques, et ils ont montré qu'on pouvait le plus souvent les séparer ainsi des acides saturés correspondants, dont la vitesse d'éthérification est d'ordinaire incomparablement plus grande.

de la moitié, et à 150°, après 8 heures, un quart environ ⁽¹⁾. Ces essais n'ont pas été poursuivis.

2. L'éthérification est considérablement facilitée, comme on pouvait le prévoir, par l'acide sulfurique. Dans une série d'essais, on a opposé 1 mol. et demie d'alcool à 1 mol. d'acide acrylique en présence de proportions d'acide sulfuriques égales à 3 pour 100, 5 pour 100 et 10 pour 100 du poids total, et les mélanges ont été chauffés pendant 3 heures, au bain-marie bouillant, dans des ballons munis d'un réfrigérant ascendant. Chaque mélange a été ensuite distillé au bain d'huile, qu'on portait finalement à 170°; dans ces conditions, on pouvait admettre que la totalité de l'acrylate d'éthyle et de l'acide acrylique non éthérifié passaient à la distillation. Dans chaque distillat on titrait l'acide libre, et on en déduisait par le calcul la quantité d'acide éthérifiée ⁽²⁾. Nous avons trouvé ainsi que la proportion d'acide acrylique éthérifié atteignait 92 pour 100, 94 pour 100 ou 98 pour 100, suivant que la proportion d'acide sulfurique employée était de 3 pour 100, de 5 pour 100 ou de 10 pour 100. Nous allons voir d'ailleurs, en isolant et pesant l'éther acrylique, que les rendements réels, du moins avec 10 pour 100 d'acide sulfurique, sont bien de l'ordre de grandeur de ces chiffres.

Les distillats sont agités avec une solution saturée de chlorure de calcium additionnée d'un peu de chaux, de manière à éliminer l'alcool et l'acide restés libres; la couche éthérée, décantée, est soumise de nouveau au même traitement, qu'on renouvelle jusqu'à ce que la solution de chlorure de calcium n'augmente plus de volume. Finalement, le produit est séché sur du chlorure de calcium fondu et distillé au bain d'huile. La presque totalité passe entre 95 et 105°; on le rectifie à la colonne Vigreux. Le rendement, lorsqu'on a mis en œuvre

(1) Il est possible qu'à chaud une partie de l'alcool se fixe sur la liaison éthylénique, comme dans le cas de l'acroléine.

(2) Le résidu de la distillation, fortement coloré, se prêtait difficilement à un titrage.

10 pour 100 d'acide sulfurique, est de 88 pour 100 (rapporté à l'acide acrylique) ⁽¹⁾.

Cette proportion de 10 pour 100 d'acide sulfurique nous ayant paru très favorable, nous l'avons adoptée pour la préparation des divers éthers de l'acide acrylique.

Acrylate d'éthyle $\text{CH}^2=\text{CH}-\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$ et dérivés d'addition halogénés. — 1. *L'acrylate d'éthyle* est un liquide incolore, d'une odeur étherée caractéristique, pénétrante et tenace, bien différente de celle de l'acétate d'éthyle. Il est un peu soluble dans l'eau.

Il bout à $99^{\circ}8$ (corr.) sous 761 mm., ; $D_{40}^{0^{\circ}} = 0.9425$; $D_{40}^{15^{\circ}} = 0.9245$; $D_{40}^{18^{\circ}} = 0.9238$; $n_D^{18^{\circ}} = 1.4072$; d'où l'on tire $\text{RM} = 26,65$ (calc. 26,42).

Ces constantes, sensiblement différentes de celles qui ont été données par Caspary et Tollens, se rapprochent davantage de celles de Weger.

L'acrylate d'éthyle s'altère lentement quand on l'expose directement au soleil. Sous l'action des rayons ultra-violets, il se convertit peu à peu en une gelée transparente et incolore, qui va en s'épaississant de plus en plus.

Chauffé au-dessus de 90° , il subit une altération analogue. A 110° , on a observé la prise en gelée après 12 heures ; à 120° , le produit s'est converti en une masse épaisse, tout à fait transparente et limpide.

2. L'acrylate d'éthyle fixe aisément 2 at. de brome en donnant le *dibromopropionate d'éthyle* $\text{CH}^2\text{Br}-\text{CHBr}-\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$. On ajoute peu à peu le brome, en solution dans le tétrachlorure de carbone (au 10°), à l'éther étendu de son volume du même solvant, en exposant le mélange à la lumière vive du jour, qui facilite la réaction. A la fin, on élimine le solvant par distillation et chauffage prolongé du

(1) Le rendement est influencé par les conditions mêmes de la distillation, au cours de laquelle une partie du produit se polymérise.

résidu dans le vide au bain-marie. Un poids de 1 g. 95 d'acrylate d'éthyle a fixé ainsi, en 3 jours, 3 g. 10 de brome (poids théorique) ; la quantité pesée d'éther dibromé brut a été de 4 g. 98 (calc. 5 g. 04).

Le produit distille à 112° sous 23 mm. $D_4^{20} = 1,8188$; $D_4^{16} = 1,7882$; $n_D^{16} = 1,5015$; d'où l'on tire $RM = 42,79$ (calc. 42,57).

Ce corps a déjà été décrit par Munder et Tollens et par Weger. Le chiffre donné par Munder et Tollens pour la densité ($D_0 = 1,796$) s'écarte sensiblement de celui que nous avons trouvé.

3. Le gaz chlorhydrique est absorbé lentement par l'acrylate d'éthyle avec dégagement de chaleur. L'éther étant contenu dans un ballon bien sec, nous le saturons de gaz sec, nous fermons le vase et nous agitons de temps en temps ; quand l'absorption est complète, on sature à nouveau de gaz, et l'on recommence jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'absorption. Le gaz en excès ayant été ensuite chassé par un courant d'air, on constate que l'augmentation de poids correspond sensiblement à l'addition d'une molécule d'acide chlorhydrique. L'odeur si caractéristique d'acrylate d'éthyle a d'ailleurs complètement disparu, pour faire place à l'odeur suave du *β-chloropropionate d'éthyle*.



Le liquide, distillé à la pression ordinaire, passe entièrement à 160-163°, et, dans une deuxième distillation, à 162°5 (corr.) sous 761 mm. (ou encore à 80° sous 29 mm.) ; $D_4^{20} = 1,1315$; $D_4^{15} = 1,1141$; $n_D^{15} = 1,4284$; d'où : $RM = 31,53$ (calc. 31,77). Le corps avait été déjà obtenu par L. Henry (Eb. 162°-163°) ⁽¹⁾ en éthérifiant l'acide *β*-chloropropionique, d'une part, et, de l'autre, par Moureu ⁽²⁾ en faisant agir le chlorure d'acryle sur l'alcool.

(1) *G. R.*, 100, (1885), 115.

(2) *Loc. cit.*

Le gaz bromhydrique est énergiquement absorbé par l'acrylate d'éthyle, qu'il est utile de refroidir pendant le passage du courant gazeux. Après saturation, on bouche le vase (bien rempli de gaz sec), et, au bout de quelques heures, on élimine le gaz en excès par un courant d'air. On constate que la quantité théorique d'acide bromhydrique a été fixée, et le rendement en β -bromopropionate d'éthyle $\text{CH}^2\text{Br} - \text{CH}^2 - \text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$ est intégral. C'est un liquide incolore, distillant entièrement à 112° sous 44 mm., point d'ébullition paraissant concorder avec celui donné par Emery⁽¹⁾ (69° - 70° sous 12 mm.) et s'écarter notablement de celui qu'a indiqué Lederer (89° sous 40-50 mm.)⁽²⁾. Nous avons trouvé, pour la densité et l'indice : $D_4^{20} = 1,4409$; $D_4^{18} = 1,4123$; $N_D^{18} = 1,4569$; d'où $\text{RM} = 34,88$ (calc. 34,70).

La fixation d'acide iodhydrique est également très énergique. Le gaz (desséché sur l'acide métaphosphorique) s'absorbe avec un fort dégagement de chaleur et le liquide se colore en jaune. On termine l'opération comme ci-dessus. L'absorption a été quantitative. Le β -iodopropionate d'éthyle $\text{CH}^2\text{I} - \text{CH}^2 - \text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$ ainsi obtenu distille à 116° - 117° sous 45 mm. et à 195° - 200° sous 760 mm. (légère altération, liquide un peu jaunâtre). $D_4^{15} = 1,7040$. Ce corps avait été obtenu déjà par Beilstein (Eb. 180° - 200°)⁽³⁾, par Otto (Eb. 202° ; $D^{15} = 1,6789$)⁽⁴⁾ et par L. Henry (Eb. 198° - 200° ; $D^8 = 1,707$)⁽⁵⁾. On voit que nos déterminations concordent avec celles de L. Henry.

Obtention de l'acrylate d'éthyle par soustraction d'acide halohydrique aux éthers- β -halogénopropioniques.—1. Ainsi

(1) *Berichte*, 24, (1891), 282.

(2) *J. f. prakt. ch.*, 42 (1890), 384.

(3) *Ann. Lieb.* 120, 226 ; 122, 366.

(4) *Berichte*, 21 (1888), 97.

(5) *C. R.*, 100 (1885), 115.

que nous l'avons indiqué plus haut, cette réaction s'effectue sous l'action d'une base tertiaire à chaud ; c'est la diéthylaniline que nous avons employé,

On a chauffé 2 g. 73 de β -chloro-propionate d'éthyle avec 3 g. 50 de base (léger excès), au bain d'huile, dans un petit ballon surmonté d'une petite colonne Vigreux. A 150° , pas de réaction appréciable, coloration brune (sensible dès le premier contact à froid). A 180° - 190° , un liquide distille régulièrement, qui passe vers 100° - 105° ; rectifié, il bout à 100° - 101° et a pour densité $D_{40}^{160} = 0,9240$: c'est de l'acrylate d'éthyle. On a recueilli ainsi 1 g. 8 d'éther pur (rendement supérieur à 90 pour 100).

Le β -bromopropionate d'éthyle, chauffé de même (à 190° - 200°) avec de la diéthylaniline, fournit de l'acrylate d'éthyle (rendement 70 pour 100) (Eb. 100° - 105° , $D_{40}^{150} = 0,9232$).

Le résultat est analogue avec le β -iodopropionate d'éthyle. On a chauffé à 220° - 230° . Rendement : 65 pour 100 (1).

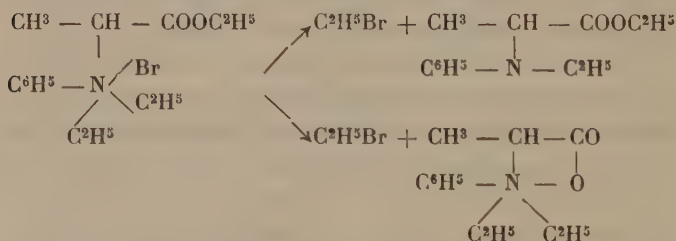
Ces expériences montrent qu'on peut obtenir l'acrylate d'éthyle (et nous verrons plus loin qu'il en est de même pour les autres éthers acryliques) sans être obligé de préparer d'abord l'acide acrylique lui-même, opération qui, malgré nos recherches précédemment décrites, demeure encore assez laborieuse. L'éthérification des acides β -halogénopropioniques peut d'ailleurs s'effectuer avec de bons rendements, et la soustraction d'acide halohydrique aux éthers β -halogénés est également une opération régulière et facile.

2. Il était intéressant de se demander, du point de vue de l'influence des positions de l'halogène dans les éthers halogéno-propioniques sur l'orientation des réactions de ces composés, comment se comporteraient les éthers α -halogénés

(1) Nous rappellerons, dans le même ordre de réactions, que FLURSCHEIM (*J. f. prakt. Chem.*, 68 (1903), 345-356 a obtenu de l'acrylate d'éthyle en chauffant l'iodhydrate de β -diéthylaminopropionate d'éthyle.

correspondants. Nous avons essayé de répondre à cette question en étudiant l'action de la diéthylaniline sur l' α -chloropropionate d'éthyle $\text{CH}^3 - \text{CHCl} - \text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$ et l' α -bromopropionate d'éthyle $\text{CH}^3 - \text{CHBr} - \text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$. Le composé chloré n'a donné aucune réaction à la température de 190° . Si l'on chauffe le composé bromé avec la diéthylaniline vers 220° , un liquide à odeur chloroformique distille, qui passe irrégulièrement au-dessous de 100° . Par rectification on isole aisément un produit bouillant à $39^\circ-41^\circ$ et de densité 1,4540, caractères voisins de ceux du bromure d'éthyle, qui a sans aucun doute pris naissance dans la réaction (rendement : 3 g. 7 à partir de 10 g. d' α -bromopropionate d'éthyle). Il ne paraît pas se faire trace d'acrylate d'éthyle.

Quel est le mécanisme de cette formation de bromure d'éthyle? Il est naturel d'admettre qu'il se produit d'abord le bromure quaternaire, lequel se décompose ensuite en donnant du bromure d'éthyle. On peut tout d'abord penser que c'est l'un des groupes éthyle fixés à l'azote qui s'élimine ainsi avec production simultanée d' α -éthyl phényl-amino-propionate d'éthyle; mais l'élimination du groupe éthyle du carboxéthyle, avec formation d'une bétaine, paraît plus vraisemblable, attendu qu'une bétaine analogue prend naissance, d'après Duvillier ⁽¹⁾, dans l'action de la triméthylamine sur l' α -bromobutyrate d'éthyle. Voici le schéma des deux réactions possibles :



(1) *C. R.*, 104 (1887), 1521.

Acrylate de méthyle et halogéno-propionates de méthyle.

Acrylate de méthyle $CH^2 = CH - CO^2CH^3$ et dérivés d'addition halogénés. — 1. Comme l'acrylate d'éthyle, nous avons aisément préparé l'acrylate de méthyle par éthérification directe. On chauffe pendant 4 heures au bain-marie bouillant 8 g. 8 d'acide acrylique avec 8 g. d'alcool méthylique et 1 g. 8 d'acide sulfurique, on distille au bain d'huile, le distillat est traité par une solution saturée de chlorure de calcium additionnée d'un peu de chaux, et on termine comme dans le cas de l'acrylate d'éthyle. On obtient ainsi, distillant à 77° - 86° , 8 g. de produit (brut), dont la presque totalité, dans une seconde distillation, passe à 82 - 83° . Le résidu de la distillation est une gomme épaisse jaune, transparente (voir ci-dessous).

Soigneusement rectifié, l'acrylate de méthyle bout à $80^{\circ},5$ (corr.) sous 761 mm.

$D_4^{20} = 0,9735$; $D_4^{15} = 0,9564$; $D_4^{18} = 0,9558$; $n_D^{18} = 1,4117$; d'où : RM = 22,86 (calc. 21,82). C'est un liquide incolore, à forte odeur éthérée caractéristique.

Différents auteurs ont déjà préparé cet éther en traitant, suivant la méthode de Caspary et Tollens, le dibromopropionate de méthyle α - β par le zinc et l'acide sulfurique. Les constantes physiques indiquées par Weger ⁽¹⁾ sont en bonne concordance avec les nôtres.

L'acrylate de méthyle nous a paru présenter la même altérabilité, sous l'action de la lumière et de la chaleur, que l'acrylate d'éthyle. Il se transforme ainsi en une gomme épaisse jaune, transparente, où l'on aperçoit quantité de vacuoles (gaz ?); cette gomme se produit encore très nettement, d'après nos expériences, sous l'action des rayons ultra-violets (les vacuoles sont assez volumineuses). Il s'agit

(¹) *Annal. Lieb.*, 221 (1883), 80.

sans doute ici d'un phénomène de polymérisation, comme celui qu'a déjà observé Kahlbaum (¹).

2. L'acrylate de méthyle, par fixation de 2 at. de brome, donne le *dibromopropionate de méthyle* $\text{CH}^2\text{Br} - \text{CHBr} - \text{CO}^2\text{CH}^3$. On opère comme dans le cas de l'éther éthylique. L'absorbtion est de même quantitative.

Le corps obtenu distille à 115° sous 25 mm. $D_{40}^\circ = 1,9605$; $D_{17}^\circ = 1,9499$; $n_D^{17} = 1,5147$; d'où l'on tire : $\text{RM} = 38$ (calc. 37,9). Il avait déjà été préparé, dans un état de pureté comparable au nôtre, par éthérification de l'acide α - β -dibromopropionique (Munder et Tollens, Weger).

3. L'acrylate de méthyle absorbe énergiquement les acides halolydriques, et il est utile de refroidir le produit pendant le passage du courant gazeux. Après saturation et quelques heures de contact, on chasse le gaz en excès par un courant d'air, et le produit est distillé.

Le β -chloropropionate de méthyle $\text{CH}^2\text{Cl} - \text{CH}^2 - \text{CO}^2\text{CH}^3$, obtenu par fixation du gaz chlorhydrique, bout à 148° - 150° sous 760 mm.; $D_{40}^\circ = 1,2036$; $D_{14}^\circ = 1,1874$; $D_{15}^\circ = 1,1861$; $n_D^{12} = 1,4319$; d'où l'on tire : $\text{RM} = 26,83$ (calc. 27,16). Cet éther avait déjà été préparé par Louis Henry en éthérifiant l'acide β -chloropropionique (le point d'ébullition qu'il donne, 156° , ne peut être que le résultat d'une erreur), d'une part, et, d'autre part, par Moureu en éthérifiant l'acide β -chloropropionique et aussi en faisant agir le chlorure d'acryle sur l'alcool méthylique (Eb. 148° ; $D^\circ = 1,198$).

Le β -bromopropionate de méthyle $\text{CH}^2\text{Br} - \text{CH}^2 - \text{CO}^2\text{CH}^3$, obtenu de même par fixation du gaz bromhydrique, bout à 105° sous 60 mm., à 80° sous 27 mm.; $D_{40}^\circ = 1,5122$;

(¹) *Berichte*, 13, (1880), 2349. Les éthers acryliques possèdent une odeur éthérée très pénétrante, mais non piquante. La propriété lacrymogène qu'aurait, d'après Kahlbaum, l'acrylate de méthyle, doit sans doute être attribuée à des traces d'éther bromé que renfermait son produit.

$D_{40}^{15^{\circ}} = 1,4897$; $D_{40}^{17^{\circ}} = 1,4880$; $n_D^{17^{\circ}} = 1,4603$; d'où $RM = 30,77$ (calc. 30,09). On s'est assuré que le produit était bien identique à celui qu'on obtient en éthérifiant l'acide β -bromopropionique (fondant à 62°) par l'alcool méthylique (en présence de gaz bromhydrique à saturation).

Obtention de l'acrylate de méthyle par soustraction d'acide halohydrique aux éthers β -halogénopropioniques.

— En chauffant vers 200° le β -chloropropionate de méthyle avec la diéthylaniline on obtient, à partir de 7 g. 5 d'éther, 4 g. d'acrylate de méthyle (Eb. 80° - 85° ; $D_{40}^{15^{\circ}} = 0,9540$).

Pareillement, en chauffant 2 g. de β -bromopropionate de méthyle avec la même base vers 190° , on a recueilli 1 g. d'acrylate de méthyle (Eb. 82° - 85° ; $D_{40}^{15^{\circ}} = 0,9558$).

Acrylate de butyle et halogéno-propionates de butyle.

1. *L'acrylate de butyle* $CH^2 = CH - CO^2C^4H^9$ n'avait pas encore à notre connaissance, été préparé. Nous l'obtenons aisément par éthérification directe. On a chauffé au bain-marie bouillant, pendant 6 heures, 7 g. 2 d'acide acrylique avec 10 g. d'alcool butylique $CH^3 - CH^2 - CH^2 - CH^2OH$ et 2 g. d'acide sulfurique. Le mélange, qui était d'abord homogène, s'est séparé en deux couches. La couche supérieure est agitée avec une solution saturée de chlorure de calcium additionnée de chaux éteinte puis séchée sur du chlorure de calcium fondu, et enfin distillée dans le vide. Par rectification, on isole 5 gr. 4 d'un liquide bouillant à 59° sous 25 mm. (il reste, comme résidu de la distillation, une gomme translucide épaisse, dont la formation explique la médiocrité du rendement); $D_{40}^{0^{\circ}} = 0,9202$; $D_{40}^{12^{\circ}} = 0,9117$; $D_{40}^{15^{\circ}} = 0,9110$; $n_D^{12^{\circ}} = 1,4254$; d'où : $RM = 35,92$ (calc. 35,63).

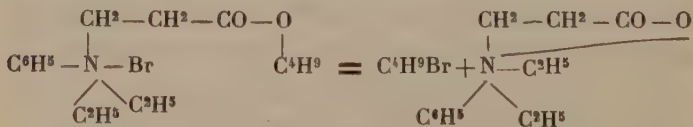
Le produit fixe la quantité théorique de brome (sur 0 g. 638 de matière on a fixé, par exposition à la lumière, 0 g. 798 de brome en solution dans CS^2).

2. Nous avons préparé le β -chloropropionate de butyle $\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CH}_2 - \text{CO}^2\text{C}^4\text{H}^9$ en éthérifiant l'acide β -chloropropionique par l'alcool butylique en présence de gaz chlorhydrique (saturation à 0°). C'est une huile incolore, à odeur agréable, qui distille à 97° sous 15 mm., à 104° sous 22 mm.; $D_{40}^0 = 1,0814$; $D_{40}^9 = 1,0728$; $D_{40}^{15} = 1,0708$; $n_D^9 = 1,4385$; d'où $\text{RM} = 40,35$ (calc. 40,97).

On a obtenu de même le β -bromopropionate de butyle $\text{CH}_2\text{Br} - \text{CH}_2 - \text{CO}^2\text{C}^4\text{H}^9$ (saturation par HBr à froid d'une solution d'acide β -bromopropionique dans l'alcool butylique). C'est une huile incolore, à odeur agréable, se colorant à la lumière, qui bout à 122°5 sous 18 mm., à 130° sous 26 mm.; $D_{40}^0 = 1,3011$; $D_{40}^9 = 1,2773$; $D_{40}^{15} = 1,2609$; $n_D^9 = 1,4577$; d'où : $\text{RM} = 44,62$ (calc. 43,90).

3. Si l'on chauffe à 200° le β -chloropropionate de butyle (12 g.) avec la diéthylaniline (10 g. 8), il distille lentement un liquide un peu coloré qui, rectifié à la colonne Vigreux, passe à 138°-140° sous 756 mm., à 58° sous 24 mm., et qui a pour densité $D_{40}^{15} = 0,9121$, caractères qui l'identifient à l'acrylate de butyle. Le rendement atteint 90 pour 100.

En traitant de même le β -bromopropionate de butyle, on obtient également l'acrylate de butyle (rendement 75 pour 100), caractérisé par la température d'ébullition 136°-138° et la densité $D_{40}^{15} = 0,9119$. Nous avons observé, en outre, la formation d'un peu de bromure de butyle (Eb. 95°-100°), qui a dû se produire en vertu de la réaction secondaire suivante (formation d'une β -bétaine) :



Acrylate d'isoamyle et halogéno-propionates d'isoamyle

1. On a préparé l'acrylate d'isoamyle $\text{CH}_2 = \text{CH} -$

$\text{CO}^2\text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{smallmatrix}$ en opérant comme pour l'acrylate de butyle (rendement 65 pour 100 ; il y a un résidu gommeux). C'est une huile incolore, à odeur très agréable rappelant la banane, qui bout à $157^0\text{--}159^0$ sous 756 mm., à $71^0\text{--}72^0$ sous 22 mm. ; $D_4^{0^{\circ}} = 0,9188$; $D_4^{12^{\circ}} = 0,9070$; $D_4^{15^{\circ}} = 0,9020$; $n_D^{12^{\circ}} = 1,4287$; d'où : RM = 40,54 (calc. 40,23).

Le produit a fixé à la lumière la quantité de brome théorique.

2. Nous avons préparé le *β-chloropropionate d'isoamyle*

$\text{CH}^2\text{Cl} - \text{CH}^2 - \text{CO}^2\text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{smallmatrix}$, avec des rendements presque quantitatifs, en opérant comme pour l'éther butylique correspondant. Le produit bout à 121^0 sous 30 mm. ; $D_4^{0^{\circ}} = 1,0544$; $D_4^{8^{\circ}} = 1,0474$; $D_4^{11^{\circ}} = 1,0443$; $D_4^{15^{\circ}} = 1,0419$; $n_D^{11^{\circ}} = 1,4380$; d'où : RM = 44,90 (calc. 45,57). Le corps avait déjà été préparé suivant la même méthode par Hamonet ⁽¹⁾ (Eb. $109^0\text{--}110^0$, sous 21 mm. ; $D^{18} = 1,024$).

Le *β-bromopropionate d'isoamyle* $\text{CH}^2\text{Br} - \text{CH}^2 - \text{CO}^2\text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{smallmatrix}$, obtenu par le même procédé, bout à $110^0\text{--}111^0$ sous 11 mm. ; $D_4^{0^{\circ}} = 1,2434$; $D_4^{9^{\circ}} = 1,2320$; $D_4^{15^{\circ}} = 1,2217$; $n_D^{9^{\circ}} = 1,4556$; d'où : RM = 49,14 (calc. 48,50).

Analyse. — Subst. 0,4744 ; AqBr = 0.3935 ; Br p. 100 = 35,25 (calc. 35,8).

3. En chauffant à 220^0 le *β-chloropropionate d'isoamyle* avec la diéthylaniline, on obtient (avec des rendements médiocres : production abondante de matière gommeuse) l'*acrylate d'isoamyle*, qui a été caractérisé par son point d'ébullition et sa densité.

(¹) *Bull. Soc. Chim.*, 33 (1905), 518.

On obtient le même produit avec le β -bromopropionate d'isoamyle ; et, en outre, on observe ici la production de traces d'un liquide bouillant à 118° - 120° , constitué vraisemblablement par du bromure d'isoamyle.

Acrylate d'allyle

L'acrylate d'allyle $\text{CH}^2 = \text{CH} - \text{CO}^2\text{CH}^2 - \text{CH} = \text{CH}^2$ a été préparé par Caspary et Tollens⁽¹⁾ en traitant l' α - β -dibromopropionate d'allyle par le zinc et l'acide sulfurique en milieu alcoolique. Ces auteurs le décrivent comme un liquide d'odeur désagréable, bouillant à 119° - 124° en se polymérisant partiellement.

Nous avons obtenu cet éther par éthérification directe, en suivant la technique donnée ci-dessus pour l'acrylate de butyle. Une partie du produit se convertit pendant la distillation en une gomme rouge épaisse, et le rendement s'en trouve notablement abaissé (32 p. 100). Nous avons isolé, bouillant à 72° sous 27 mm., un liquide incolore, à odeur faible plutôt désagréable, peu soluble dans l'eau. $D_4^{20} = 1,0001$; $D_4^{25} = 0,9945$; $D_4^{50} = 0,9886$; $n_D^{20} = 1,4390$; d'où : $\text{RM} = 29,8$ (calc. 30,6).

Le produit fixe 4 atomes de brome ; l'attaque, vive au début, se ralentit ensuite, et il est nécessaire d'exposer le mélange à la lumière pour que l'absorption s'achève.

Acrylate de benzyle

1. Nous avons préparé l'acrylate de benzyle $\text{CH}^2 = \text{CH} - \text{CO}^2\text{CH}^2 - \text{C}^6\text{H}^5$ par éthérification directe, à la manière habituelle. Ici, cependant, on n'employait pas la solution de chlorure de calcium ; l'alcool benzylique en excès se trouvant détruit par l'acide sulfurique, qui le convertissait en une masse résineuse cassante, on séparait la partie liquide

(1) *Ann. Lieb.*, 167, 250.

et on la distillait, opération qui laissait toujours un résidu rouge visqueux. Rendement : 35 pour 100.

Cet éther distille à 228° sous 760 mm. avec décomposition partielle, et à 110°-111° sous 8 mm. $D_4^{0^\circ} = 1,0789$; $D_4^{8^\circ} = 1,0690$; $D_4^{15^\circ} = 1,0630$; $n_D^{8^\circ} = 1,5232$; d'où : $RM = 46,28$ (cal. 46,15).

L'acrylate de benzyle fixe peu à peu, exposé à la lumière, 2 at. de brome.

2. En éthérifiant l'acide β -chloropropionique par l'alcool benzylique (saturation à 0° du mélange par HCl), nous avons obtenu le β -chloropropionate de benzyle $CH^2Cl - CH^2 - CO^2CH^2 - C^6H^5$, avec un rendement de 70 p. 100, sous la forme d'une huile incolore, épaisse, à odeur suave, distillant à 154°-155° sous 13 mm. ; $D_4^{0^\circ} = 1,1947$; $D_4^{12^\circ} = 1,1813$; $D_4^{15^\circ} = 1,1809$; $n_D^{12^\circ} = 1,5234$; d'où : $RM = 51,35$ (calc. 51,49).

Ayant essayé de préparer de même le β -bromopropionate de benzyle en saturant de gaz bromhydrique le mélange acide-alcool, nous avons complètement échoué ; l'alcool benzylique s'est trouvé éthérifié par l'acide bromhydrique (bromure de benzyle, éb. 198°).

3. Pour passer du β -chloropropionate de benzyle à l'acrylate de benzyle, on a chauffé un mélange équimoléculaire de cet éther avec la diéthylaniline à 210° pendant 4 heures, et l'on a ensuite distillé dans le vide ; ce qui a fourni un liquide bouillant à 120°-125° sous 15 mm., de densité $D_4^{150} = 1,0609$, caractères qui l'identifient à l'acrylate de benzyle. Rendement : 25 pour 100.

Acrylate de menthyle

Pour préparer l'acrylate de menthyle $CH^2 = CH - CO^2C^{10}H^{19}$, on a opéré comme il suit. On a chauffé au bain d'huile (150°), pendant 4 heures, un mélange de 7 g. 2

d'acide acrylique, 23 g. 4 de menthol (fondant à 42°) et 3 g. d'acide sulfurique. D'abord homogène, le mélange s'est séparé en deux couches; la couche supérieure a été distillée dans le vide. Il passe d'abord, au-dessous de 100° , un liquide qui, rectifié à la pression ordinaire, bout à 168° , ce qui l'identifie au menthène, puis on recueille l'acrylate de menthyle (rendement : 34 pour 100), et il reste dans le ballon une masse gommeuse jaune.

L'acrylate de menthyle est une huile incolore, un peu visqueuse, à odeur de menthe, bouillant à 128° sous 18 mm.; $D_4^{20} = 0,9378$; $D_4^{15} = 0,9310$; $n_D^{150} = 1,4624$; d'où : $RM = 62,0$ (calc. 61,15).

Le produit fixe lentement 2 atomes de brome.

Nous avons décrit dans ce mémoire un grand nombre d'éthers avec leurs constantes physiques courantes. Beaucoup n'avaient pas encore été préparés, et, parmi ceux qui l'avaient été, la pureté nous a paru souvent douteuse. Nous considérons, au contraire, que nos produits, fréquemment préparés par des méthodes différentes se contrôlant mutuellement, sont tous pratiquement purs⁽¹⁾. Aussi jugeons-nous utile de les grouper en tableaux, où nous donnerons les constantes déterminées par nous.

Nous marquons d'un astérisque les noms des éthers qui ont été pour la première fois obtenus par nous. Les noms de ceux qui avaient déjà été préparés sont écrits en italiques. Nous y ajoutons quelques corps déjà connus que nous n'avons pas préparés.

(1) En ce qui concerne spécialement les éthers β -halogénopropioniques, nous pouvons affirmer, étant donnée la pureté de nos produits, que ces composés, généralement doués d'une odeur agréable, ne sont pas lacrymogènes, tandis que les éthers halogénoacétiques, tel l'éther $CH_2I - CO^*C^2H^5$, le sont.

Acrylates. : $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COOR}$

Acrylate de :	Point d'ébullition Eb.	Densité D	Indice de réfraction n_D
<i>Méthyle</i>	Eb. ₇₆₁ = 80°7	D ⁰ = 0,9735 D ¹⁵ = 0,9564 D ¹⁸ = 0,9558	$n^{18} = 1,4117$
<i>Éthyle</i>	Eb. ₇₆₁ = 99°8	D ⁰ = 0,9425 D ¹⁵ = 0,9245 D ¹⁸ = 0,9238	$n^{18} = 1,4072$
* Butyle	Eb. ₇₅₆ = 138-140° Eb. ₂₅ = 59°	D ⁰ = 0,9202 D ¹² = 0,9117 D ¹⁵ = 0,9110	$n^{12} = 1,4254$
* Isoamyle	Eb. ₇₅₆ = 157-159° Eb. ₂₂ = 71-72°	D ⁰ = 0,9188 D ¹² = 0,9070 D ¹⁵ = 0,9022	$n^{12} = 1,4287$
<i>Allyle</i>	Eb. ₂₇ = 72°	D ⁰ = 1,0001 D ¹⁹ = 0,9945 D ¹⁵ = 0,9886	$n^0 = 1,4390$
* Benzyle	Eb. ₇₆₀ = 228° Eb. ₈ = 110-111°	D ⁰ = 1,0789 D ⁸ = 1,0690 D ¹⁵ = 1,0630	$n^8 = 1,5232$
* Menthyle	Eb. ₁₈ = 128°	D ⁰ = 0,9378 D ¹⁵ = 0,9310	$n^{15} = 1,4624$

 β -Chloropropionates : $\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CH}_2 - \text{CO}^2\text{R}$

β -Chloropropionate de :	Point d'ébullition Eb.	Densité D	Indice de réfraction n_D
<i>Méthyle</i>	Eb. ₇₆₀ = 148-150°	D ⁰ = 1,2036 D ¹² = 1,1874 D ¹⁵ = 1,1861	$n^{12} = 1,4319$
<i>Éthyle</i>	Eb. ₇₆₁ = 162°5 Eb. ₂₉ = 80°	D ⁰ = 1,1315 D ¹⁵ = 1,1141	$n^{15} = 1,4284$
* Butyle	Eb. ₁₅ = 97° Eb. ₂₂ = 104°	D ⁰ = 1,0814 D ⁹ = 1,0728 D ¹⁵ = 1,0708	$n^9 = 1,4385$
Isobutyle	Eb. = 191-193°	D ⁰ = 1,066	
<i>Isoamyle</i>	Eb. ₃₀ = 121°	D ⁰ = 1,0544 D ¹¹ = 1,0443 D ¹⁵ = 1,0419	$n^{11} = 1,4380$
* Benzyle	Eb. ₁₃ = 154-155°	D ⁰ = 1,1947 D ¹² = 1,1813 D ¹⁵ = 1,1809	$n^{12} = 1,5234$

β -Bromopropionates : $\text{CH}^2\text{Br} - \text{CH}^2 - \text{COOR}$

β Bromo- propionate de :	Point d'ébullition	Densité	Indice de réfraction n_D
* Méthyle	$\text{Eb}_{27} = 80^0$	$D^0 = 1,5122$ $D^{15} = 1,4897$ $D^{17} = 1,4880$	$n^{17} = 1,4603$
<i>Éthyle</i>	$\text{Eb}_{44} = 112^0$	$D^0 = 1,4409$ $D^{18} = 1,4123$	$n^{18} = 1,4569$
* Butyle	$\text{Eb}_{48} = 122^05$ $\text{Eb}_{26} = 130^0$	$D^0 = 1,3011$ $D^9 = 1,2773$ $D^{15} = 1,2609$	$n^9 = 1,4577$
* Isoamyle	$\text{Eb}_{44} = 110-111^0$	$D^0 = 1,2434$ $D^9 = 1,2323$ $D^{15} = 1,2217$	$n^9 = 1,4556$

 β -Iodopropionates : $\text{CH}^2\text{I} - \text{CH}^2 - \text{COOR}$

$\alpha\beta$ -Iodopropionate de :	Point d'ébullition Eb.	Densité D
Méthyle	$\text{Eb}_{756} = 188^0$	$D^{15} = 1,8408$
<i>Éthyle</i>	$\text{Eb}_{45} = 116-117^0$	$D^{15} = 1,7040$

 $\alpha\beta$ -Dibromopropionates : $\text{CH}^2\text{Br} - \text{CHBr} - \text{COOR}$

$\alpha\beta$ -Dibromo- propionate de :	Point d'ébullition Eb.	Densité D	Indice de réfraction n_D
<i>Méthyle</i>	$\text{Eb}_{25} = 115^0$	$D^0 = 1,9605$ $D^{17} = 1,9499$	$n^{17} = 1,5147$
<i>Éthyle</i>	$\text{Eb}_{23} = 112^0$	$D^0 = 1,8188$ $D^{16} = 1,7882$	$n^{16} = 1,5015$
Allyle	$\text{Eb}_{746} = 215-220^0$		

Collège de France.

ETUDE SUR LA DISTILLATION DES ACIDES NITRIQUES ET DES MÉLANGES SULFONITRIQUES

Par M. Paul PASCAL

(avec la collaboration expérimentale de M. Garnier)

(7-10-20)

La préconcentration de l'acide nitrique synthétique donné par l'arc électrique ou l'oxydation de l'ammoniaque, la concentration finale de cet acide, la dénitrification même des vieux acides de nitrification soulèvent la question très générale de l'équilibre avec leurs vapeurs des liquides nitriques aqueux ou des mélanges sulfonitriques, à diverses températures et sous diverses pressions.

Bien que dans les appareils industriels, à grand débit horaire, cet équilibre ne soit pas partout rigoureusement atteint, sa connaissance exacte peut être d'un grand intérêt pratique. Il nous a paru utile de réunir ici les résultats que nous avons recueilli sur cette question.

Dans cet ordre d'idées, on ne pouvait guère citer jusqu'ici que les travaux partiels de Saposchnikoff (*J. phys. chim. russe*, 1905, t. XXXVII, p. 374) relatifs aux tensions de vapeur en NO^3H des mélanges sulfonitriques, et ceux de Creighton et Smith (*Journ. of Franklin Institute*, 1915,

t. CLXXIX, p. 161 et t. CLXXX, p. 703) sur la distillation des acides nitriques aqueux et de quelques mélanges sulfonitriques sous pression variable. Et encore, le dernier travail paraissait seulement au moment où les résultats de nos recherches commençaient à trouver leur application industrielle, et peu de temps avant l'apparition aux *Comptes-Rendus* (1917, t. CLXV, p. 589) du résumé de l'ensemble de nos travaux.

Cette pauvreté de données numériques relatives aux opérations les plus courantes de la grosse industrie chimique a frappé tous les physico-chimistes qui ont pris contact avec l'usine ; elle laisse le champ libre à de nombreuses et certainement très intéressantes recherches particulièrement pour les ternaires sulfonitriques que nous avons étudiés plus spécialement (¹).

PREMIÈRE PARTIE

ÉTUDE DES BINAIRES : EAU-ACIDE NITRIQUE

Il est bien difficile d'éviter une décomposition partielle quand on fait bouillir un acide nitrique concentré, et l'on trouve toujours un point d'ébullition faussé par suite de la dilution de la vapeur nitrique, mêlée à ses produits de destruction.

Déjà, Aston et Ramsay (*Trans.*, t. LXV, p. 170, 1894), dans leur étude classique des tensions superficielles, avaient observé qu'il était impossible de porter au-dessus de 78⁰,2 un acide presque incolore titrant 99,8 0/0, sans l'amener à l'ébullition, grâce à la formation dans l'atmosphère surnageante d'un peu de produits nitreux.

Küster et Münch (*Zeit. anorg. Chem.*, 1907, t. XLIII,

(¹) Voir PASCAL et ses collaborateurs. *Bulletin de la Société chimique*. 1918-1920, *passim*.

p. 350) eux-mêmes constataient que l'acide « réel » NO^3H , à 100 o/o, incolore à l'état solide, présentait déjà des traces de décomposition dès le point de fusion.

Il ne paraît pas que Creighton et Smith aient pu échapper complètement à cet inconvénient, et d'ailleurs, dans leurs expériences, la pression était mesurée loin du liquide en ébullition, et il pouvait y avoir un écart marqué (2 à 3°; parfois 6°) entre les températures du liquide bouillant et de la vapeur émise.

N'espérant pas pouvoir éviter davantage la dissociation, au moins dans le cas de l'acide anhydre, nous avons préféré effectuer la mesure statique de sa tension de vapeur.

Tension de vapeur de l'acide nitrique pur.

L'appareil qui nous a servi rappelait tout à fait celui que nous avons employé dans nos recherches sur le diamagnétisme des composés organiques (*Annales de chimie*, 1912, t. XXV, p. 304).

La tension de vapeur saturante du liquide était mesurée par l'accroissement de pression résultant de son introduction dans une enceinte portée à température uniforme, et où le volume de la phase gazeuse était maintenu constant de façon à éviter la correction de dilatation de l'atmosphère.

L'accroissement de pression était mesuré, au-dessous de 30°, par un manomètre à huile de vaseline, débarrassée de ses constituants altérables par agitation prolongée avec de l'acide azotique concentré, au-dessus de 30°, par une colonne de mercure, protégée par une couche de la même huile. Toutes les opérations étaient menées à l'abri de la lumière directe.

Les déterminations n'offrent plus de sécurité au-dessus de 75°; souvent même, avant d'y arriver, la dissociation survient, amorcée par des poussières, ou provoquée par le main-

rien trop prolongé de la température ; l'huile de vaseline même s'attaque bientôt. En opérant avec un acide nitrique à 100 o/o, préparé suivant le procédé de Küster et Münch, nous avons observé les tensions de vapeur suivantes, qui s'accordent assez bien par extrapolation légère, avec un point d'ébullition normal situé entre 86° et 87°, en l'absence de toute dissociation.

Températures	Tensions (en mm. de mercure)
—	—
20°	23
26°	38
29°	50
40°	112
50°	200
62°	350
74°	530
75°	540

Aux basses températures, nos tensions sont nettement inférieures à celles que Creighton et Smith obtenaient par la mesure du point d'ébullition qui s'établit sous une pression donnée ; mais, dès 50-60°, l'accord se rétablit et se maintient.

Chaleur de vaporisation de l'acide nitrique.

On sait que la formule de Clapeyron peut s'écrire :

$$L = \frac{T}{J} u' \frac{dp}{dT}$$

quand on néglige le volume spécifique du liquide par rapport à celui de la vapeur saturante. En regardant cette dernière comme un gaz parfait on peut poser :

$$pu' = \frac{RT}{M}$$

M étant la masse moléculaire; d'où finalement :

$$L = \frac{RT^2}{JM} \frac{1}{p} \frac{dp}{dT}.$$

On trouve ainsi à 86°, $L = 120$ cal, et à 75°, $L = 125$ cal, valeurs qui coïncident presque avec les déterminations directes de Berthelot. Nous noterons en outre que la chaleur de vaporisation, déduite de la courbe des tensions de vapeur, augmente nettement quand la température s'abaisse, comme si, aux basses températures, la vapeur subissait une polymérisation notable.

Ebullition des acides nitriques aqueux.

Un certain nombre d'appareils de forme voisine ont été employés au cours de ces recherches, toutes inspirées par le double désir d'obtenir un échantillon des vapeurs et du liquide sans interrompre la distillation et de réaliser une définition aussi parfaite que possible de la température et de la pression auxquelles on déterminait les conditions d'équilibre des deux phases.

Sous sa forme la plus parfaite, réalisée lors des expériences de contrôle, l'appareil de distillation comprenait un récipient destiné à l'ébullition, un réfrigérant pour les vapeurs et un appareil de condensation totale pour celles-ci, le tout en verre soudé.

Un ballon de Würtz, d'une capacité de 5 litres, à demi-plein de liquide, était chauffé au bain de sable. Il était entouré tout entier d'une chemise d'amiante munie de fenê-

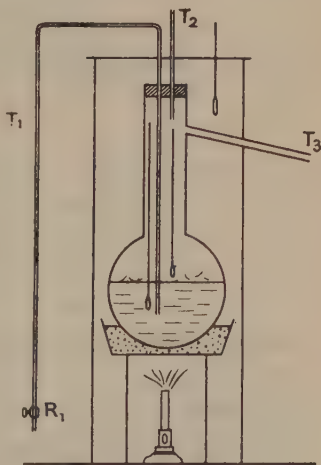


Fig. 1.

tre de verre, réchauffée au besoin intérieurement par des lampes à filament de carbone. On évitait ainsi toute condensation de vapeur avant l'arrivée au réfrigérant (figure 1).

Un tube plongeur T_1 , à robinet R_1 , servait à la vidange et au remplissage; le tube T_2 reliait le ballon au manomètre et au régulateur de vide; le tube T_3 servait au départ des vapeurs.

Deux thermomètres étaient placés à l'intérieur du ballon; le réservoir du premier immergé dans le liquide, le réservoir

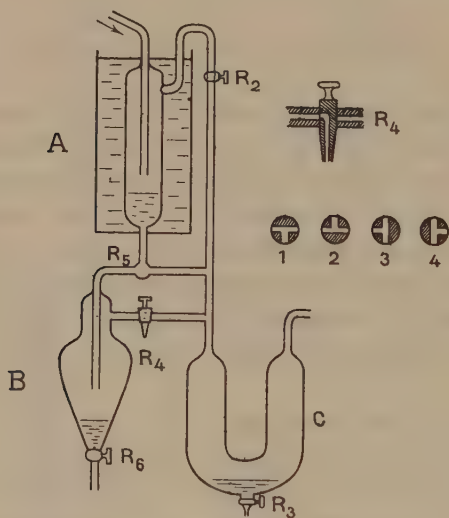


Fig. 2.

du second plongé dans la vapeur. En régime normal, lors des prélèvements, ils devaient être d'accord à $1/2$ degré près, et la température de la partie supérieure de la chambre d'air à 5 degrés au-dessus du point d'ébullition.

Le réfrigérant était un simple tube refroidi extérieurement par circulation d'eau à 14° , soudé directement sur le condenseur (fig. 2). Ce dernier organe comprenait essentiellement trois réservoirs A, B, C; le premier servant de mesureur, le

second d'échantillonneur, le troisième de réservoir de garde. C'est sur C qu'était branchée la trompe servant à faire le vide, ou le réservoir à air comprimé destiné à permettre l'étude de l'ébullition au-dessus de la pression atmosphérique.

Le tube mesureur A de 2 cm. de diamètre et 10 cm. de long est gradué; il est entouré d'un bain réfrigérant (au besoin acétone et neige carbonique) pour condenser toutes les vapeurs; B est un barboteur de Cloez complété par un robinet R_6 .

Les divers robinets indiqués sur la figure sont de type différent. R_2 R_3 R_6 sont des robinets à voie simple; R_4 est un robinet à pointe permettant de relier avec l'extérieur, soit B, soit C, pour y faire cesser le vide; R_5 est un robinet à trois voies, dont les passages peuvent prendre les diverses positions 1, 2, 3, 4 (fig. 2).

Le ballon étant rempli par aspiration à travers le tube T_1 , on ferme R_1 , laisse R_2 ouvert, R_6 fermé par rapport à l'air et on tourne R_5 en position 1. On commence la chauffe, puis quand on approche du point d'ébullition, déterminé par une expérience préalable, on met en jeu la trompe pour établir la pression désirée.

On laisse l'ébullition prendre son régime permanent de façon à bien homogénéiser le liquide, et recueille 4 à 5 cm³ au moins de liquide condensé dans le mesureur pour bien rincer l'appareil. Ce liquide de rinçage est évacué dans le réservoir de garde C en fermant R_2 et mettant R_5 en position 4, pour rétablir aussitôt après les deux robinets dans leur position initiale.

Si à ce moment la température s'est fixée à la même valeur aux deux thermomètres du ballon de Würtz on fait un prélèvement de 2 à 3 cm³ dans le mesureur, mais on le fait passer cette fois dans le réservoir échantillonneur après avoir fermé R_2 et mis R_5 en position 3.

Après cette opération, on remet R_5 en position 4, on rou-

vre R_2 et par le robinet R_4 on établit la communication du réservoir B avec l'air pour évacuer par R_6 l'acide de rinçage qui mouillait ses parois. On peut alors recevoir dans l'échantillonneur bien rincé par l'acide condensé une portion de liquide nouvelle, destinée à l'analyse en répétant la manœuvre qui a accompagné le rinçage.

Le tube mesureur A sert en somme à mesurer le volume de liquide distillé au cours de toutes ces opérations et permet de déterminer la composition moyenne de l'acide qui a fourni le liquide distillé réservé à l'analyse, grâce à la connaissance que l'on a de la composition de l'acide restant dans le ballon de distillation.

Pour rendre nos résultats plus expressifs, nous les réunissons en groupant sous la rubrique de leur titre moyen les acides dont la composition est presque la même. Chaque tableau partiel donne ainsi sensiblement la courbe des tensions de vapeur des acides des divers titres, et, comme les pressions prennent sensiblement les mêmes valeurs dans chaque groupe, on a du même coup la composition des liquides et des vapeurs en équilibre sous ces pressions à toutes les températures de nos expériences. Nous avons donné sous la rubrique « vapeur » la composition des liquides condensés ; ils contiennent parfois du peroxyde d'azote en petite quantité mais la proportion de ce dernier corps n'est pas nécessairement de façon rigoureuse celle qui existait dans l'atmosphère de l'appareil.

Acides nitriques à 25 o/o environ

Pressions (mm. de mercure)	Tempé- ratures d'ébulli- tion	Liquide		Vapeur	
		NO ³ H	NO ²	NO ³ H	NO ²
190	65,5	23,8	< 0,1	1,40	< 0,1
237	72	24,0	»	1,71	»
465	93	24,6	»	1,80	»
566	100	24,0	»	2,20	»
760	106,5	24,2	»	2,16	»
870	115,5	25,2	»	1,6	»

Acides nitriques à 34 o/o

Pressions (mm. de mercure)	Tempé- ratures d'ébulli- tion	Liquide		Vapeur	
		NO ³ H	NO ²	NO ³ H	NO ²
40	40,2	36,0	< 0,1	5,2	< 0,1
116	59,0	33,1	»	5,0	»
318	87,5	33,2	»	4,95	»
458	97,5	34,0	»	5,1	»
570	104,0	33,0	»	5,3	»
680	108,5	32,99	»	4,8	»
760	112	33,0	»	5,9	»

Acides nitriques à 50 o/o

Pressions (mm. de mercure)	Tempé- ratures d'ébulli- tion	Liquide		Vapeur	
		NO ³ H	NO ²	NO ³ H	NO ²
40	45,8	51,0	< 0,2	21,2	< 0,2
116	66,5	50,0	»	20,0	»
317	95,0	49,2	»	18,5	»
458	105,5	50,5	»	21,2	»
570	111,0	49,8	»	16,0	»
760	118,5	49,8	»	19,85	»
870	124,2	50,2	»	15,2	»

Acides nitriques à 60 o/o

Pressions (mm. de mercure)	Tempéra- tures d'ébulli- tion	Liquide		Vapeur	
		NO ³ H	NO ²	NO ³ H	NO ²
40	52	61,0	< 0,2	50,02	< 0,2
116	70,2	60,65	»	42,0	»
317	98,5	61,0	»	45,0	»
353	104	61,2	»	50,2	»
463	109,5	60,98	»	50,4	»
517	112,5	60,85	»	50,5	»
553	113,5	61,2	»	51,0	»
622	115,5	61,2	»	50,1	»
670	117,5	60,95	»	50,02	»
725	120,5	61,0	»	45,2	»
763	121,6	61,0	»	41,0	»

Acides nitriques à 65-68 o/o

Pressions (mm. de mercure)	Tempéra- tures d'ébulli- tion	Liquides		Vapeur	
		NO ³ H	NO ²	NO ³ H	NO ²
40	52,6	64,96	< 0,2	65	< 0,2
116	72,0	66,2	»	65,9	»
116	72,1	66,4	»	66,4	»
324	102	64,0	»	50,0	»
458	109	67,6	»	66,9	»
465	110,1	65,6	»	64,95	»
574	113,9	68,2	»	68,10	»
760,2	121,9	68,4	»	68,4	»
870	126,0	64,5	»	58,9	»
870	126,3	66,62	»	65,10	»
1010	130,6	65,19	»	65,10	»

Acides nitriques à 70 o/o

Pressions (mm. de mercure)	Tempéra- tures d'ébulli- tion	Liquide		Vapeur	
		NO ³ H	NO ²	NO ³ H	NO ²
40	52,0	70,2	< 0,2	85,0	< 0,2
116	71,5	70,0	»	86,2	»
325	98,5	70,2	»	79,2	»
408	104	69,9	»	80,2	»
458	108	69,5	»	80,0	»
570	113,5	69,9	»	77,2	»
754	121	70,1	»	84,0	»

Acides nitriques à 75 o/o

Pressions (mm. de mercure)	Tempéra- tures d'ébulli- tion	Liquide		Vapeur	
		NO ³ H	NO ²	NO ³ H	NO ²
40	47,6	74,72	0,35	94,80	0,31
116	67,0	74,52	»	90,77	»
325	93,0	75,52	»	89,57	0,35
408	103,0	74,62	»	86,56	»
540	110,0	74,02	»	94,56	»
760	118,0	75,12	»	91,50	»

Acides nitriques à 80 o/o

Pressions (mm. de mercure)	Tempéra- tures d'ébulli- tion	Liquide		Vapeur	
		NO ³ H	NO ²	NO ³ H	NO ²
40	43	79,81	0,21	97,78	≤ 0,2
116	56	81,71	»	97,6	»
458	91	81,70	»	97,98	»
570	98	80,70	0,22	96,58	»
760	112	79,73	»	96,7	»
870	120,5	80,40	»	95,6	»

Acides nitriques à 85 o/o

Pressions (mm. de mercure)	Tempé- ratures d'ébulli- tion	Liquide		Vapeur	
		NO ³ H	NO ²	NO ³ H	NO ²
40	38	84,45	0,41	98,35	0,41
116	52,5	85,45	0,40	98,75	0,51
345	78	84,45	»	98,45	0,31
458	84	84,65	»	98,65	0,2
570	92	84,65	»	98,15	»
760	99	84,65	»	97,45	»

Acides nitriques à 90 o/o

Pressions (mm. de mercure)	Tempé- ratures d'ébulli- tion	Liquide		Vapeur	
		NO ³ H	NO ²	NO ³ H	NO ²
40	32,5	89,52	0,5	99,84	0,1
116	47,5	90,05	0,4	99,25	0,5
315	63	90,92	0,5	99,59	0,23
458	75	90,59	0,3	99,66	0,1
570	80,3	90,69	0,3	99,63	0,2
760	90,5	89,65	0,4	99,41	»
870	100,0	91,6	»	98,5	»

Acides nitriques à 95 o/o

Pressions (mm. de mercure)	Tempé- ratures d'ébulli- tion	Liquide		Vapeur	
		NO ³ H	NO ²	NO ³ H	NO ²
40	29	94,52	0,35	99,43	0,4
116	43,5	94,92	0,28	99,65	0,25
458	69	94,67	0,31	99,62	0,2
760	85,5	95,38	0,45	99,63	0,2
870	90,5	95,0	»	99,69	»

<i>Acides nitriques à 98 o/o</i>					
Pressions (mm. de mercure)	Tempé- ratures d'ébulli- tion	Liquide		Vapeur	
		NO ³ H	NO ²	NO ³ H	NO ²
40	27,5	97,62	0,28	99,47	0,31
116	41,5	97,50	0,29	99,33	0,41
315	59,0	97,64	0,41	99,47	0,38

On pourrait d'ailleurs corriger les légères fluctuations de titre et de pression au cours d'une même série en traçant la surface des températures d'ébullition θ , qui a les concentra-

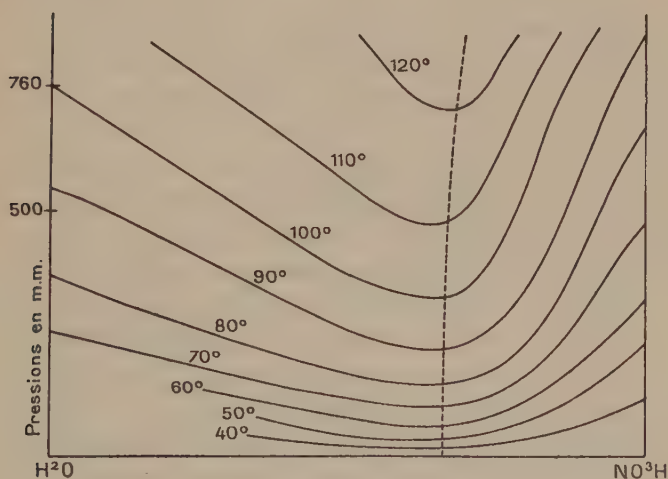


Fig. 3.

tions c pour abscisses et les pressions p pour ordonnées horizontales. La figure 3 en donne les lignes de niveau projetées sur le plan horizontal de référence.

Les sections verticales de cette surface, parallèles aux axes

horizontaux de coordonnées, figurent soit les courbes de tension de vapeur correspondant à un titre donné, soit les courbes des points d'ébullition en fonction du titre, pour une pression donnée.

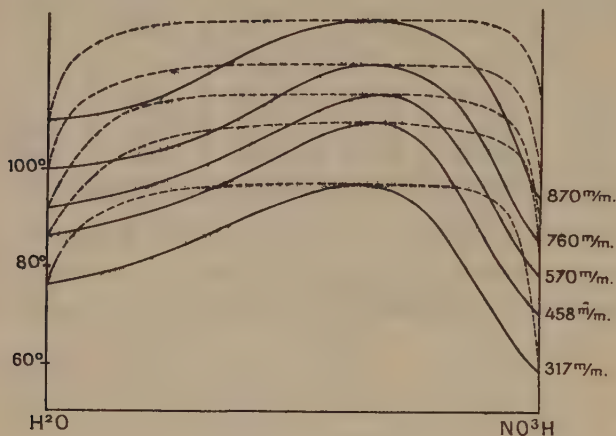


Fig. 4.

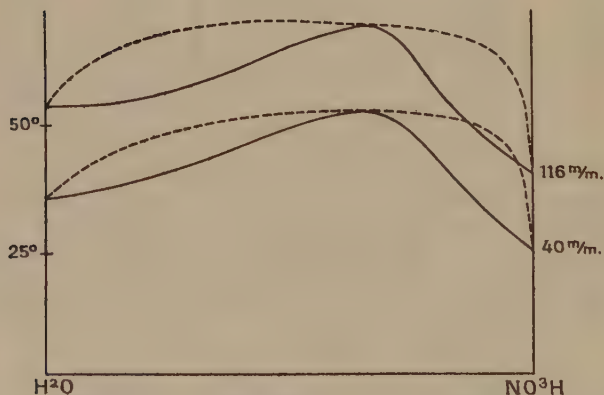


Fig. 5.

Le réseau des premières courbes, projeté sur le plan des θp , se replie sur lui-même autour de la charnière formée par les

courbes correspondant à 65-68 o/o de NO^3H , titres pour lesquels on observe l'existence d'un point d'ébullition maximum. Les courbes des points d'ébullition en fonction du titre sont représentées par les faisceaux des figures 4 et 5, sur lesquelles on a tracé les courbes relatives aux pressions moyennes réalisées dans nos expériences, savoir : 40, 116, 317, 458, 570, 760 et 870 mm. Le graphique est complété par le tracé des courbes de rosée (en pointillé) données par les mêmes expériences.

Dissociation des vapeurs nitriques.

Dans toutes les expériences précédentes, il a été impossible d'éviter la dissociation partielle des vapeurs, dès que la concentration de l'acide a dépassé 85 o/o en NO^3H et que la température s'est élevée au-dessus de 50° . Quand on dépasse à la fois ces deux limites, l'atmosphère de l'appareil est légèrement colorée, et le liquide distille à travers un mélange de vapeurs nitriques inaltérées, d'oxydes d'azote, d'oxygène et de vapeur d'eau, dans lequel la pression partielle de l'acide nitrique est nécessairement inférieure à la valeur indiquée par le manomètre. Il doit donc se produire un abaissement apparent du point d'ébullition de l'acide supposé distillant sans décomposition, et l'on n'observe que le point d'ébullition « naturel », pour reprendre l'expression si fréquemment employée par l'école hollandaise.

D'ailleurs, l'extrapolation légère des courbes d'ébullition précédentes au cas de l'acide nitrique anhydre donne bien pour celui-ci des points d'ébullition apparents E_a inférieurs aux points d'ébullition réels E_r , que l'on peut déduire des courbes de tension de vapeur ; c'est là sans doute l'origine du désaccord existant entre nos nombres, mesurés de façon statique, et ceux de Creighton et Smith mesurés par voie dynamique.

Quoi qu'il en soit, nous avons observé les chiffres suivants :

P. mm.	E_r	E_a	Δ
870	91,0	87,0	4,0
760	86,5	82,0	4,5
570	77,5	72,5	5,0
458	70,5	65,5	5,0
317	60,0	56,8	3,2
116	40,4	40,0	0,4
40	26,2	26,2	0,0

L'abaissement du point d'ébullition, représenté par la courbe 6, ne se manifeste pas aux basses pressions, car alors le liquide distille à basse température; il est atténué, aux fortes pressions, qui s'opposent partiellement à la dissocia-

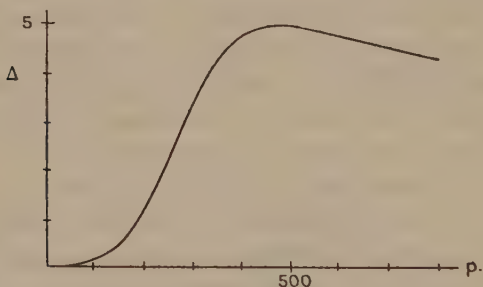


Fig. 6.

tion; l'écart maximum s'observe sous 500 mm., et peut atteindre 5°. Nous avons indiqué un abaissement légèrement supérieur dans une note préliminaire aux *Comptes rendus* (1917, t. CLXV, p. 589).

Maximum du point d'ébullition.

Nous avons naturellement retrouvé le phénomène bien connu du maximum, correspondant au moment où l'acide émet une vapeur de même composition que lui.

La variation de la pression modifie tout à la fois la température du phénomène et la concentration de l'acide qui y donne lieu. Nous avons ainsi observé les résultats suivants :

Pressions (mm. de mercure)	Concentration du maximum	Température du maximum
40	65,0	52,6
116	66,4	72,1
317	»	99,0
458	»	109,0
760	68,4	121,9
870	»	126,5

Ces valeurs s'accordent avec les déterminations de Creighton et Smiths, qui ont déterminé, pour trois valeurs de la pression, la composition finale d'un acide nitrique en distillation, partant de concentrations initiales comprises entre 60 et 80 o/o, savoir :

Pression	Concentration	Température
760	68,18	127,7
360	67,15	99,9
110	66,8	74,2

La diminution de pression déplace donc un peu le maximum vers les bas titres en acide nitrique (voir figure 3).

DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDE DES TERNAIRES : EAU ACIDE NITRIQUE, ACIDE SULFURIQUE.

DÉTERMINATION DES POINTS D'ÉBULLITION.

L'addition d'acide sulfurique à un acide nitrique en modifie profondément la volatilité. On peut se représenter en pre-
Ann. de Chim., 9^e série, t. XV (Mai-Juin 1921).

mière approximation le phénomène en imaginant que l'acide sulfurique forme avec l'eau du mélange un hydrate non volatil, en dissolution dans un acide nitrique enrichi. La variation de la température d'ébullition, au début de l'addition de l'acide sulfurique, est déterminée principalement par cet « enrichissement » de l'acide nitrique, plus tard seulement intervient l'accroissement de la concentration sulfurique, et la température d'ébullition s'élève alors dans tous les cas.

On doit donc prévoir qu'au début de l'addition d'acide sulfurique la température d'ébullition des acides faibles doit monter, et que celle des acides forts doit baisser.

Mais l'effet le plus régulier et le plus manifeste d'une addition d'acide sulfurique consiste dans l'enrichissement rapide en acide nitrique des vapeurs émises pendant l'ébullition, dans l'effacement progressif et le déplacement du maximum vers les acides faiblement nitriques.

Dans la zone des acides faibles en eau, la température d'ébullition varie fort peu tant que la teneur en acide sulfurique reste inférieure à 60-70 o/o, mais la vapeur acide émise est alors fortement colorée en rouge par les produits de dissociation de l'acide, et la température d'ébullition véritable est nettement abaissée par cette perturbation.

Nous allons donner les résultats de nos expériences aux diverses pressions, en groupant les acides ayant à peu près le même titre en acide sulfurique. Une dernière série comprendra les mélanges presque anhydres qui ont bouilli avec dissociation partielle de la vapeur, à des températures certainement trop basses ; nous en avons cependant tenu compte à cause de l'intérêt qu'ils présentent dans la pratique.

Acides à 10 o/o environ de SO^4H^2

Pressions (mm. de mercure)	Tempéra- tures d'ébullition	Liquide		Vapeur — NO^3H
		NO^3H	SO^4H^2	
300	87	23,75	10,20	5,92
440	95	25,20	10,31	4,25
570	102	25,30	9,90	4,05
760	110	25,30	9,98	4,10
300	92,0	37,11	9,91	23,0
440	103,0	40,10	10,20	20,1
550	107,5	39,53	10,01	16,25
760	117,0	40,02	9,91	15,52
760	121,0	46,70	10,70	36,0
760	121,2	48,00	10,0	38,5
300	97,0	49,00	10,0	38,5
440	104,5	49,23	10,30	45,0
570	112,5	50,00	10,10	50,5
760	121,5	50,25	10,18	50,17
300	96,0	52,11	10,00	57,02
400	103,0	50,88	10,20	50,19
440	104,0	50,88	10,20	50,2
760	121,0	50,69	10,10	56,0
300	95,0	57,10	10,0	79,0
400	102,5	56,23	9,98	76,0
440	103,5	56,23	9,98	76,23
550	110,0	57,0	10,1	75,28
760	120,5	58,0	10,8	75,0
300	89,0	64,0	12,8	95,15
440	102,0	60,80	9,0	92,50
550	97,5	69,10	10,0	92,15
760	117,5	62,0	8,20	95,60
300	78,5	72,27	10,38	98,98
440	89,0	71,27	10,08	98,18
550	92,5	73,23	10,40	97,20
760	102,0	72,50	11,00	96,51

Acides à 20 o/o environ de SO^4H^2

300	85,0	20,01	20,18	3,2
440	97,5	20,22	20,71	3,2
550	103,0	20,31	21,22	3,3
760	113,0	20,10	21,37	3,1

Acide à 20 o/o environ de SO^4H^2

Pressions (mm. de mercure)	Tempéra- tures d'ébullition	Liquide		Vapeur — NO^3H
		NO^3H	SO^4H^2	
300	93,5	30,15	21,20	9,8
440	103,0	31,33	21,31	10,0
550	110,0	30,05	20,21	9,7
760	119,5	30,01	19,98	10,0
300	96,0	34,5	20,18	30,0
440	106,0	35,20	20,27	29,7
550	112,0	35,10	21,02	28,9
760	122,0	35,02	20,07	28,5
300	97,0	41,22	21,00	68,0
440	106,0	39,29	20,90	67,5
550	112,0	40,07	20,37	66,0
760	122,0	41,01	20,01	64,2
300	94,0	50,11	20,65	83,0
440	104,5	50,53	20,50	82,0
550	110,0	50,17	19,98	82,8
760	120,0	50,50	20,18	82,0
300	71,5	64,29	20,17	97,2
440	84,5	64,10	21,02	96,5
550	91,5	64,17	19,97	96,5
760	102,5	64,13	20,29	96,2

Acides à 30 o/o environ de SO^4H^2

300	89,0	11,23	32,15	4,1
440	100,0	11,05	32,16	3,0
550	107,5	10,95	31,18	2,4
760	116,0	11,28	32,00	2,0
300	94,5	21,02	32,15	14,0
440	104,5	20,15	31,17	13,0
550	111,5	21,02	31,23	12,4
760	121,5	19,05	32,10	10,0
300	98,0	32,18	32,17	67,6
440	108,0	31,19	32,25	65,0
550	114,5	30,98	32,18	62,0
760	124,0	32,0	31,05	63,0
300	97,6	39,35	31,23	92,7
440	102,5	39,75	31,19	92,5
550	110,0	39,66	32,30	92,0

Acides à 30 o/o environ de SO^4H^2

Pressions (mm. de mercure)	Tempéra- tures d'ébullition	Liquide		Vapeur — NO^3H
		NO^3H	SO^4H^2	
760	120,0	40,01	32,09	91,50
300	71,0	56,23	31,75	99,80
440	82,5	55,14	32,20	99,55
550	83,0	54,98	31,23	99,50
760	99,0	55,25	30,10	99,14

Acides à 40 o/o environ de SO^4H^2

300	98,0	10,01	40,05	23,21
440	106,0	12,25	42,38	24,15
550	114,0	10,05	41,25	22,18
760	124,0	10,01	41,15	21,42
300	102,0	15,76	42,92	34,18
440	111,0	15,95	42,86	35,06
550	117,5	16,40	42,08	35,20
760	127,0	15,23	40,07	35,49
300	105,0	20,18	41,15	73,25
440	112,0	20,05	41,03	73,17
550	118,0	19,75	42,53	71,0
760	128,0	18,08	46,31	70,80
300	100,0	29,85	39,85	92,0
440	105,5	29,75	40,25	91,82
550	110,0	30,18	40,10	91,18
760	119,5	31,50	41,05	90,50
300	71,5	34,18	41,57	99,27
440	82	35,06	40,57	98,36
550	102,5	35,20	40,39	96,02
760	110	34,49	41,05	98,54

Acides à 50 o/o environ de SO^4H^2

300	104,0	11,21	47,46	33,0
440	114,5	10,13	47,60	32,5
550	120,5	10,29	48,2	32,5
760	130,0	10,05	49,81	42,0
300	106,5	14,97	51,17	61,5

Acides à 50 o/o environ de SO^4H^2

Pressions (mm. de mercure)	Tempéra- tures d'ébullition	Liquide		Vapeur — NO^3H
		NO^3H	SO^4H^2	
440	116,0	15,17	49,98	61,5
550	122,5	15,21	49,15	60,0
760	133,5	15,07	49,93	60,0
300	106,0	19,28	51,07	91,7
440	116,0	19,36	52,18	91,6
550	122,0	19,52	51,99	91,0
760	133,0	19,49	52,06	90,0
300	80,0	30,18	51,20	98,00
440	89,0	29,19	51,03	98,02
550	100,0	29,89	51,15	97,08
760	110,0	30,28	50,05	97,50
300	66,5	41,05	51,22	99,70
440	80,0	40,35	50,15	99,80
550	86,5	40,10	49,95	99,60
760	97,5	41,50	50,10	99,15

Acides à 60 o/o environ de SO^4H^2

300	116,0	6,10	61,01	51,17
440	127,5	5,21	59,95	51,10
550	135,0	4,99	59,98	49,20
760	145,0	5,13	60,21	48,00
300	116,5	10,01	59,95	68,51
440	127,5	10,28	59,98	68,10
550	135,0	10,17	60,17	67,75
760	145,0	10,01	60,18	67,00
440	103,0	21,05	59,99	99,93
550	110,0	19,95	60,21	98,99
760	120,0	19,99	60,67	98,77
300	71,00	31,93	61,00	99,94
440	82,50	32,19	59,93	99,93
550	89,00	33,0	59,61	99,0
760	99,00	32,0	59,0	98,91
300	105,0	19,07	59,99	98,27
440	116,0	18,16	60,15	98,0
550	124,0	18,21	61,01	98,10
760	134,0	18,01	60,23	97,5

Acides à 65 o/o environ de SO^4H^2

Pressions (mm. de mercure)	Tempéra- tures d'ébullition	Liquide		Vapeur — NO^3H
		NO^3H	SO^4H^2	
300	121 (?)	9,95	65,17	90,20
440	132,0	10,17	67,0	89,75
550	137,5	11,0	66,11	89,0
760	147,0	10,07	65,15	89,55
390	95,0	21,02	64,33	99,60
440	106,0	20,53	64,49	99,60
550	112,5	19,98	65,57	99,60
760	118,0	20,10	64,90	99,15

Mélanges sulfonitriques presque anhydres

Pressions (mm. de mercure)	Tempéra- tures d'ébulli- tion	Liquide			Vapeur	
		NO^3H	SO^4H^2	NO^2	NO^3H	NO^2
300	66	59,27	38,62	0,75	93,45	4,0
440	79	57,29	40,10	0,75	92,63	4,54
550	87	57,12	40,0	0,95	92,86	4,10
760	91	57,28	40,12	0,74	92,55	4,13
300	54	73,95	23,0	1,19	93,84	3,93
440	73	73,45	22,5	1,19	93,70	4,00
760	87,5	73,48	23,5	1,17	92,89	4,15
300	75	30,62	66,63	0,63	96,31	1,27
440	86	30,40	66,90	0,64	94,08	2,15
550	95	31,14	66,93	0,63	92,78	3,17
760	104	28,73	68,05	0,63	90,49	4,15
300	67	39,22	44,60	0,50	97,47	1,11
440	79,5	39,58	44,0	0,60	97,40	1,10
550	87	39,09	44,2	0,80	97,26	1,20
760	97	39,32	44,5	0,50	97,23	1,21
300	73	35,18	47,28	0,60	97,62	1,00
440	85	34,80	47,16	0,80	97,55	1,01
550	90	35,12	47,20	0,60	97,39	1,07
760	100	34,58	48,0	0,60	97,50	1,02
300	66	38,73	54,0	0,2	97,86	1,00
440	78	38,09	54,2	0,3	97,57	1,17

<i>Mélanges sulfonitriques presque anhydres</i>						
Pressions (mm. de mercure)	Tempéra- tures d'ébulli- tion	Liquide			Vapeur	
		NO ³ H	SO ⁴ H ²	NO ²	NO ³ H	NO ²
550	88	38,19	54,0	0,3	97,56	1,20
760	98	38,47	58,9	0,9	97,43	1,22
300	66	47,45	45,6	0,4	97,78	1,00
440	78	48,19	45,2	0,3	97,33	1,22
550	84	48,43	45,1	0,2	97,32	1,15
760	94	47,98	45,0	0,6	96,80	1,31
760	88,5	67,18	27,0	0,6	95,91	1,79
760	84	87,73	9,0	0,2	95,05	2,23
760	92	57,33	35,4	0,8	96,47	1,49

On peut résumer tous les résultats des expériences en traçant en coordonnées trilineaires la projection des lignes de

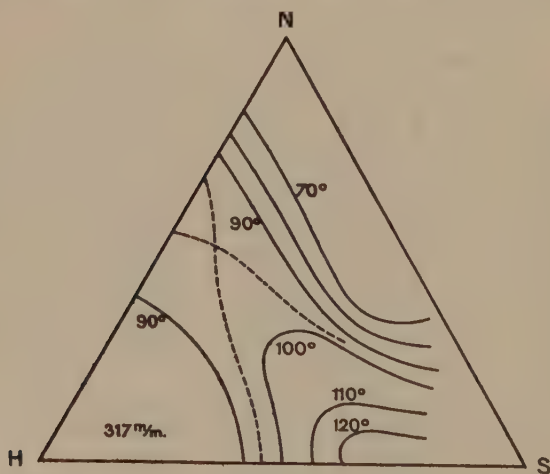


Fig. 7.

niveau de la surface d'ébullition dont la cote des différents points mesure la température d'ébullition correspondante. Les

figures 7, 8, 9 et 10 sont relatives aux pressions respectives de 760, 570, 458 et 317 mm ; les sommets des triangles de

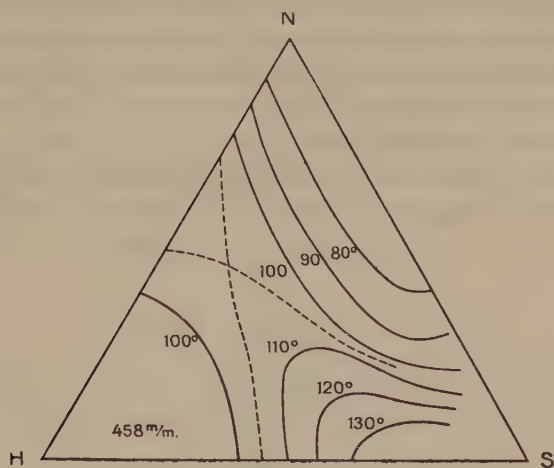


Fig. 8.

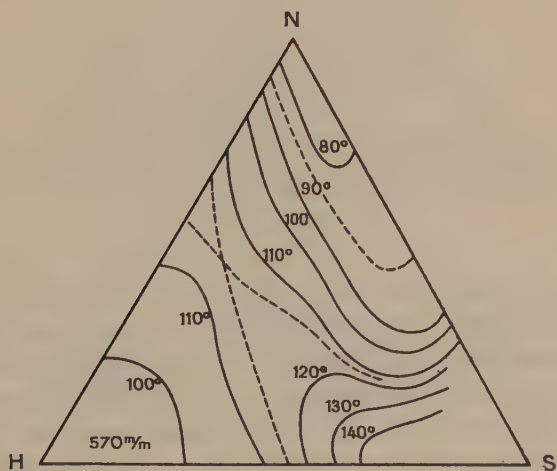


Fig. 9.

référence N, H, S, représentent l'acide nitrique, l'eau et l'acide sulfurique purs.

Les lignes de niveau y ont été tracées de 10° en 10° , et on y a ajouté (en pointillé) la ligne de niveau passant par le point le plus bas de la ligne des points d'ébullition maximum, et qui correspond suivant la pression à $121^{\circ}5$, $112^{\circ}1$, $104^{\circ}5$ et 96° . Pour les acides sulfuriques aqueux, on a utilisé les données de Bryce Chudleigh Burt (*Trans.*, 1904, t. LXXXV, p. 1339) sur leurs points d'ébullition.

On remarquera l'abaissement momentané du point d'ébul-

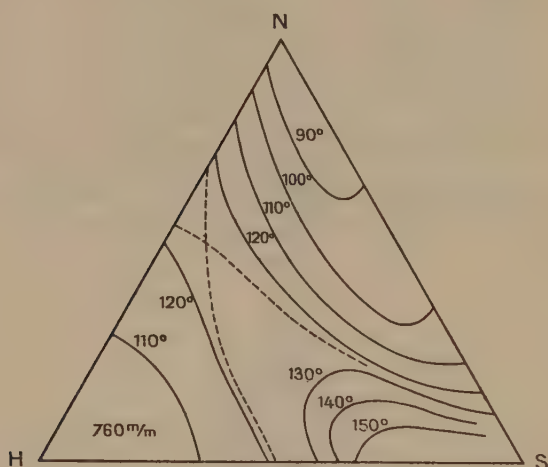


Fig. 10.

lition maximum au début de l'addition d'acide sulfurique à un acide nitrique titrant de 65 à 68 o/o, la disparition de ce maximum dans ces acides additionnés du double environ de leur poids d'acide sulfurique, et la rapide variation du point d'ébullition pour les mélanges contenant trois fois plus d'acide sulfurique que d'acide nitrique, pour une teneur en eau de 15 à 20 o/o.

Or ces acides à point d'ébullition rapidement variable sont justement ceux qu'on emploie dans la fabrication du coton-

poudre, et l'on sait combien est étroite la dépendance de la teneur en eau et du degré de nitration. Il faut donc voir dans nos résultats une justification des idées de Saposchnikoff pour qui le degré de nitration du coton est sous l'influence directe de la tension de vapeur nitrique du bain. Dans la zone qui nous intéresse, une faible variation de la teneur en eau déplace notablement le point d'ébullition et affecte de la même façon la tension partielle de l'acide nitrique; on comprend alors quelle fasse varier très rapidement le titre en azote du coton-poudre.

Composition des vapeurs émises.

La concentration en acide nitrique des vapeurs émises par les mélanges sulfonitriques bouillant sous la pression nor-

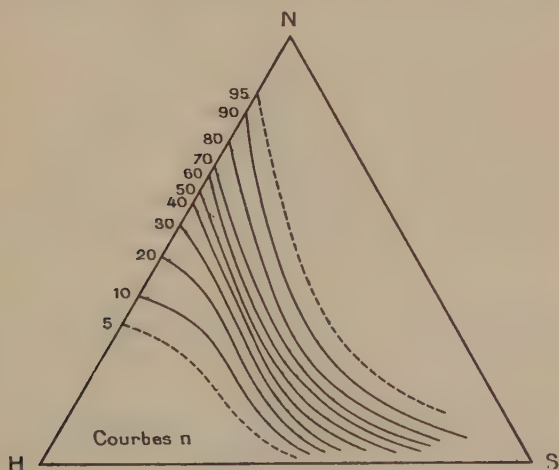


Fig. II.

male est représentée dans le diagramme ternaire n° 11, sur lequel on a figuré de 10 0/0 en 10 0/0 les lieux des mélanges donnant des vapeurs de même concentration. L'abaissement

de la pression déforme à peine ces courbes en faveur d'une plus grande acidité.

La distribution des courbes de concentration de la vapeur montre encore, qu'au moins pour les acides ni trop riches en eau, ni trop faibles en acide nitrique, la composition des vapeurs dépend seulement de la teneur en eau du mélange sulfonitrique bouillant. Dès qu'il y a moins de 30 o/o d'eau dans le liquide, la vapeur en contient moins de 10 o/o, avec relativement peu de produits de dissociation, tandis que pour les acides plus faibles, le titre de la vapeur émise baisse très rapidement.

Etude graphique du phénomène de distillation.

Désignons sous le nom de courbe n le lieu des points figuratifs des mélanges donnant par distillation une vapeur nitr-

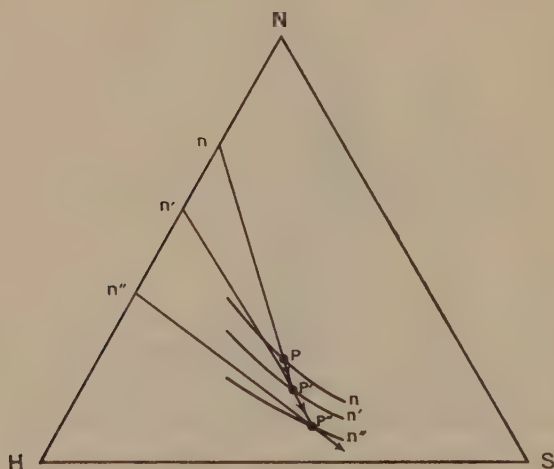


Fig. 12.

que de concentration n (fig. 12). Pendant cette distillation, le point figuratif P du liquide situé à chaque moment sur une

courbe différente n , se déplace sans cesse suivant le segment $n.P$, qui joint au point P . le point n représentant la vapeur qui passe, sur la droite NH . nP . est donc, à chaque instant, la tangente à la trajectoire du point P ., de telle sorte que le tracé du chemin parcouru par le point figuratif du liquide bouillant revient à déterminer la suite d'éléments rectilignes PP' , $P'P''$, $P''P'''$..., qui joignent les points successifs P, P', P'' ... aux points n, n', n'' ... correspondant aux courbes n travers-

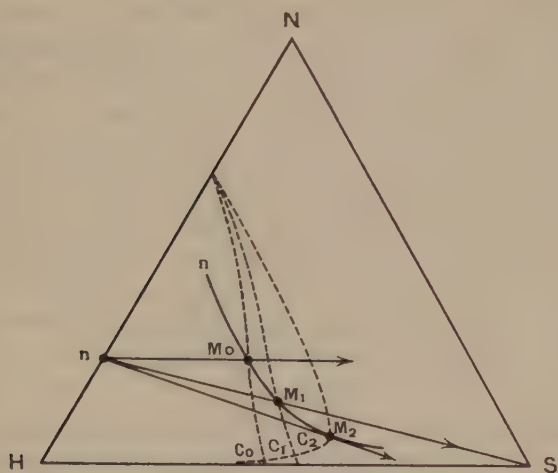


Fig. 13.

sées à chaque instant par la trajectoire du point P . Nous proposons d'appeler celle-ci « trajectoire de distillation ». On remarquera de suite que par un point du plan passe une trajectoire de distillation, mais une seule : le réseau de ces courbes est donc formé d'une série de lignes qui s'emboîtent l'une dans l'autre, sans se croiser.

Trois courbes remarquables se présentent alors dans le plan de figure :

1° Menons du point n de la droite NH une horizontale qui coupe en M_0 la courbe n correspondante. Le lieu C_0 des

points M_0 (fig. 13) représentera le lieu des points où la trajectoire de distillation possède une tangente horizontale, ou bien encore le moment où le liquide passe par une concentration maxima en acide nitrique.

2° Traçons le lieu C_1 de l'intersection des droites Sn avec les courbes n correspondantes. Toutes les trajectoires de distillation couperont C_1 de telle façon qu'au point de rencontre la tangente passe par le point figuratif S de l'acide sulfurique (fig. 13).

Or si l'on regarde un mélange sulfonitrique comme un mélange d'acide sulfurique à 100 o/o et d'acide nitrique dilué que l'on a voulu concentrer, la courbe C_1 divise le plan en deux régions remarquables. Tous les points de la courbe C_1 représentent en effet des mélanges qui, au début de la distillation redonnent d'abord l'acide nitrique que l'on aurait voulu concentrer. La région de gauche du plan contiendra donc tous les mélanges faibles, qui, au début de la distillation donnent des vapeurs moins riches que l'acide nitrique initial; la région de droite correspondra au contraire aux vapeurs initiales plus riches. Dans le cas actuel, la courbe C_1 est très voisine de la courbe C_0 .

3° Menons enfin par chaque point n de la droite NH la tangente nT à la courbe n correspondante. Le lieu des points de contact T sera une troisième courbe remarquable C_2 . D'après ce qui précède, tous les points de cette courbe appartiendront à des trajectoires de distillation tangentes en ce point à la courbe n correspondante; et à ce moment le liquide émettra une vapeur de concentration n . Or, la forme et la position des courbes n est telle qu'elles ne sont pas coupées par les trajectoires qui leur sont tangentes extérieurement. De part et d'autre du point T , la trajectoire passe donc par des points correspondant à des vapeurs émises de concentration inférieure à n .

La courbe C_2 est donc le lieu des points figuratifs par lesquels passe le liquide au moment où il émet la vapeur de

richesse maxima. Mais l'extrémité de la tangente qui balaie la droite NH rebrousse au moment où son point de contact se trouve sur la courbe C_2 jusqu'à ce moment la concentration en acide nitrique de la vapeur passe par un maximum. La courbe C_2 est donc également le lieu des points d'inflexion des trajectoires de distillation ; leur concavité, tournée vers le bas dans la région des liquides faibles, se retourne vers le sommet du triangle dans la région des liquides plus concentrés.

La courbe C_2 divise d'ailleurs le plan en deux régions remarquables :

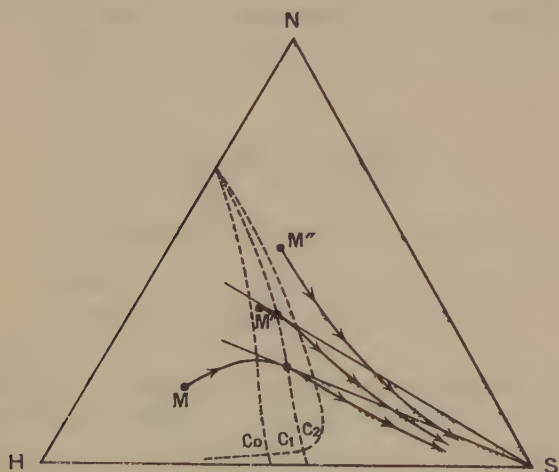


Fig. 14.

1^o La région adjacente au sommet H, contenant les points figuratifs des mélanges dont les vapeurs passent par un maximum d'acidité au cours de la distillation ;

2^o La région contenant les points figuratifs des mélanges dont les vapeurs émises pendant la distillation ont une acidité constamment décroissantes.

La figure 14 donne quelques exemples de trajectoires de

distillation. On pourrait vérifier facilement que si l'on transporte sur le réseau des isothermes le réseau des trajectoires, le point figuratif du liquide en distillation se déplace bien sans cesse dans le sens des températures croissantes.

La disposition relative des trois courbes C_0 , C_1 , C_2 montre également que le moment où les vapeurs dégagées possèdent l'acidité maxima ne coïncide pas en général avec le moment où le liquide passe par le maximum d'acidité nitrique. Ce phénomène ne se présente que pour les mélanges initiaux représentés par des points situés sur C_2 ou à droite de C_2 .

On notera enfin, que par suite de leur définition même, les trois courbes C_0 , C_1 , C_2 concourent au mélange de la droite HN correspondant au point d'ébullition maximum.

TROISIÈME PARTIE

APPLICATIONS DE L'ÉTUDE PRÉCÉDENTE.

Préconcentration des acides faibles.

Les courbes des figures 4 et 5 permettent de se rendre compte de la marche des appareils servant à la préconcentration des acides nitriques faibles de l'arc.

Imaginons que l'on fasse bouillir à la base d'un de ces appareils un acide relativement faible, représenté par le point figuratif L (figure 15). Il émettra une vapeur plus diluée, représentée par V, et par suite laissera un liquide résiduaire L_1 plus riche, bouillant à une température supérieure L_2 .

Si la vapeur émise s'engage dans une colonne à plateaux, elle se condensera sur l'un d'eux donnant une couche liquide qui entrea en ébullition à une température plus basse L' , et qui par suite émettra une vapeur encore moins acide. Ainsi,

par le jeu de la colonne, les vapeurs circulant dans les parties élevées de l'appareil seront de plus en plus pauvres en acide, tandis que les liquides résiduaire seront de plus en plus concentrés.

Il arrivera cependant un moment où la composition du liquide bouillant se rapprochant de celle du maximum, les vapeurs condensées sur les différents plateaux seront de plus en plus voisines des liquides bouillants; la colonne deviendra

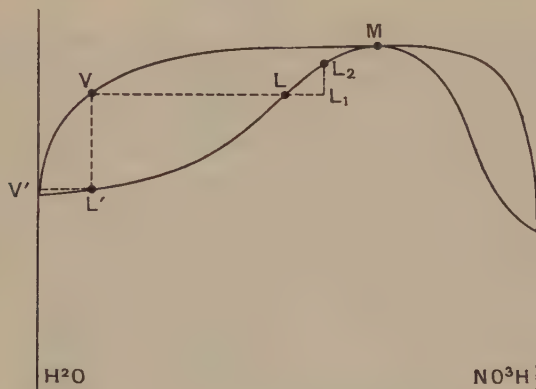


Fig. 15.

insuffisante et on n'atteindra pas 68 o/o pour l'acide résiduaire à moins de faire monter exagérément le titre des petites eaux.

La forme très aplatie des courbes de rosée rend heureusement possible l'emploi des colonnes usuelles pour une préconcentration déjà très poussée, et aux usines Rossi, où la méthode a été réalisée avec succès, on obtient facilement un acide titrant 60 o/o en partant des acides particulièrement faibles des arcs Pauling. Cette heureuse circonstance donne un grand intérêt à la préconcentration, trop peu répandue encore, et qui offre l'avantage d'une grande économie de combustible. Il est en effet intéressant d'évaporer une partie

Ann. de Chim., 9^e série, t. XV (Mai-Juin 1921).

importante de l'eau contenue dans les acides faibles, dont la chaleur de dilution est assez faible ; on s'évite ainsi la peine de faire plus tard la même séparation sur l'acide sulfurique dilué qui sort de la concentration finale de l'acide nitrique, et qui doit rentrer dans le cycle après relèvement de son titre, acquis au prix d'une plus forte dépense de charbon et réalisé à des températures beaucoup plus élevées.

Concentration nitrique proprement dite.

Un acide nitrique faible, relevé au besoin par une préconcentration, peut être transformé par distillation en acide concentré et même anhydre, à condition d'avoir été mélangé au préalable d'une proportion suffisante d'acide sulfurique.

Comme on le sait, l'opération peut être effectuée en cornue, ou mieux en colonne, formée d'une tour remplie de matériaux inattaquables, dans laquelle coule le mélange sulfonitrique pendant qu'on injecte de la vapeur surchauffée à la base. Nous examinerons successivement la théorie de ces deux types d'appareils.

Concentration nitrique en cornue.

Traitons cette question dans le cas le plus général. Pour obtenir de l'acide nitrique relativement concentré par distillation d'un mélange sulfonitrique quelconque, on devra mener l'opération de deux façons différentes suivant la composition du liquide initial (voir figure 16).

Supposons d'abord que le point figuratif du mélange primitif M_0 soit à gauche de la courbe C_2 ; on recueille alors, par la condensation globale de la vapeur, un acide nitrique dont l'acidité (valeur initiale donnée par la tangente m_0M_0 à la trajectoire de distillation) va constamment en croissant au début de l'opération. Quand, par exemple, le point figuratif du liquide restant, atteint la position M_1 , l'acide condensé à

baisse constamment jusqu'à la valeur minima m'_2 déterminée par la droite SM'_0 .

Pour les acides faibles en acide nitrique, comme le sont toujours les acides à dénitrer, le point m'_2 est toujours situé très bas ; il faut donc couper nécessairement avant la fin de la dénitrification. On choisira pour cela le moment où l'accroissement de la proportion d'acide recueilli paraîtra compensée par sa dilution progressive. On n'a jamais un bon rendement en acide concentré.

Concentration et dénitrification en colonne.

Nous remarquerons tout d'abord que les réseaux des courbes n se recouvrent à peu près aux différentes pressions avec une simple tendance à l'enrichissement des vapeurs quand la pression diminue (et par suite quand la température baisse). Il en résulte que pendant tout le cours de leur échauffement, les mélanges sulfonitriques émettent des vapeurs dont le titre varie peu, et qui deviennent seulement un peu moins riches en acide nitrique au fur et à mesure que l'on se rapproche du point d'ébullition.

Les mélanges d'acide nitrique faible et d'acide sulfurique concentré, ou bien encore les vieux acides de nitrification que l'on passe en colonne, contiennent généralement en gros :

NO^3H	15
H^2O	15
SO^4H^2	70

Ils sont représentés par le point A (figure 17). Dans leur descente rapide à travers les remplissages ou les plateaux de la colonne, les liquides ne sont que grossièrement en équilibre avec les vapeurs qui circulent à leur contact. Aussi les vapeurs concentrées émises par le liquide à distiller sont-elles diluées par les vapeurs plus faibles venant des parties inférieures ; au lieu de laisser passer un acide nitrique C_0

titrant plus de 95 o/o, quelque peu plus fort même que l'acide déterminé par la tangente à l'origine At de la trajectoire issue de A , l'appareil fournit un acide de régime dont le titre correspond seulement au point figuratif C .

Quand la distillation s'effectue dans une sorte d'appareil à rectifier au ferro-silicium ⁽¹⁾, chauffé extérieurement, l'acide « dénitré » dépend de la température de régime T que l'on a choisie pour la base de l'appareil. Si TBB' est l'isotherme

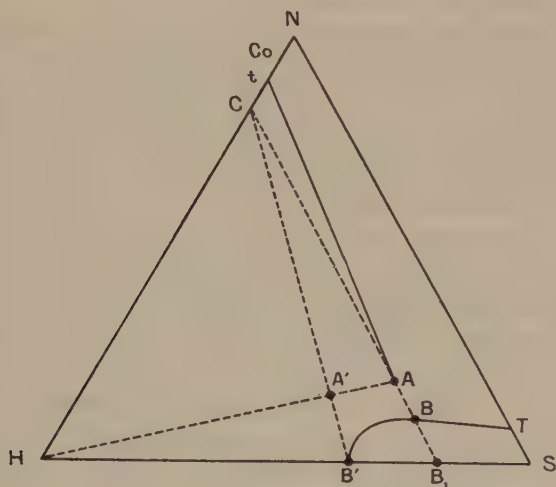


Fig. 17.

correspondant de la surface d'ébullition, l'acide évacué à la base de la colonne est en général incomplètement dénitré, et son point figuratif B , situé à la rencontre de AC avec l'isotherme permet de déterminer la fraction $\frac{B'B_1}{BB_1}$ de l'acide nitrique perdu.

Quand, au contraire, la distillation se fait dans des colonnes, à la base desquelles on injecte de la vapeur d'eau, on

⁽¹⁾ Voir PASCAL. *Synthèses et catalyses industrielles*, chez Janny, à Lille.

peut, pour un même régime thermique, obtenir une dénitrification beaucoup plus complète, sans diluer sensiblement l'acide nitrique séparé du mélange.

L'acide qui distille est encore représenté par un point voisin de l'extrémité de la tangente At , mais ce qu'on introduit cette fois dans la colonne, c'est l'acide A additionné de vapeur d'eau (en pratique de 10 à 12 o/o du poids de l'acide initial). L'ensemble des liquides traités est alors représenté par le point A' de la droite AH .

Mais alors, contrairement à la marche de la distillation « sèche » de tout à l'heure, le point figuratif B' de l'acide dénitré peut être amené à occuper l'extrémité B' de l'isotherme de base, par un choix judicieux de la température et de la proportion de vapeur. On obtient de cette façon un acide résiduaire parfaitement dénitré, sans cependant diluer l'acide nitrique récupéré. Il est courant de produire ainsi de l'acide à 92 o/o, à partir des mélanges signalés plus haut, en laissant comme résidu de l'acide sulfurique à 92 o/o.

Cet entraînement facile par la vapeur de l'acide nitrique contenu dans les acides sulfuriques est d'ailleurs une propriété bien connue des analystes qui dosent l'acide nitrique des mélanges sulfonitriques par la différence des acidités du liquide, d'abord à l'origine, puis quand on les a évaporés plusieurs fois après dilution par l'eau.

J'ajouterai pour terminer que toute l'étude précédente peut être transposée au cas de la distillation des mélanges ternaires dont deux constituants seulement sont volatils dans les conditions de l'expérience.

Faculté des sciences de Lille.

RECHERCHES SUR LA DICYCLOHEXYLAMINE ET SUR LA CYCLOHEXYLANILINE

Par M. G. FOUQUE

(7-10-20)

La dicyclohexylamine et la cyclohexylaniline ont été découvertes en 1904 par MM. Sabatier et Senderens dans les produits de l'hydrogénation directe de l'aniline, en présence de nickel réduit ⁽¹⁾ ⁽²⁾. Ces deux amines secondaires se forment aussi quand on réalise cette hydrogénation en présence de noir de platine ⁽³⁾.

On a observé leur formation dans l'hydrogénation de la phénylhydrazine ⁽⁴⁾ et de la cyclohexanone-oxime ⁽⁵⁾, en présence de nickel; dans l'action de l'ammoniac sur le cyclohexanol en présence de thorine ⁽⁶⁾ et par la condensation de la cyclohexylamine et du cyclohexanol en présence d'oxydes irréductibles catalyseurs ⁽⁷⁾.

Wallach, Hüttner et Altenburg ont préparé de petites quantités de dicyclohexylamine en chauffant pendant 3 heures à 120°-130° un mélange de cyclohexanone et de formiate d'ammoniaque ⁽⁸⁾.

⁽¹⁾ P. SABATIER et SENDERENS. *Comptes rendus*, t. CXXXVIII, 1904, p. 457.

⁽²⁾ V. IPATIEF. *Journ. Soc. Phys. Chim. R.*, t. XL, 1908, p. 491.

⁽³⁾ WILLSTAETTER et D. HATT. *Ber. D. Ch. G.*, t. XLV, 1912, p. 1471.

⁽⁴⁾ P. SABATIER et SENDERENS. *Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, t. XXXV, 1906, p. 259.

⁽⁵⁾ AMOUROUX. *Bull. Soc. Chim.*, 4^e série, t. IX, 1911, p. 214.

⁽⁶⁾ P. SABATIER et MAILHE. *Comptes rendus*, t. CLIII, p. 1204.

⁽⁷⁾ P. SABATIER et MAILHE. *Bull. Soc. Chim.*, 4^e série, t. VII, 1910, p. 155.

⁽⁸⁾ WALLACH, HUTTNER et ALTENBURG. *Ann. Chem. Pharm.*, t. CCCXLIII, 1905, p. 54.

Hydrogénation catalytique de l'aniline et séparation des amines secondaires produites

Quand, suivant les indications de MM. Sabatier et Senderens ⁽¹⁾, on dirige des vapeurs d'aniline, entraînées par un courant d'hydrogène, sur une trainée de nickel réduit, maintenu à 190° environ, on constate une absorption intense d'hydrogène, tandis qu'il se dégage de l'ammoniac et qu'il se condense un liquide légèrement brunâtre, d'odeur ammoniacale, faiblement vireuse, et de réaction fortement basique.

Ce liquide est un mélange des corps suivants, rangés dans l'ordre croissant de leurs points d'ébullition :

Benzène (80°4) et cyclohexane (81°), en très petites quantités ; cyclohexylamine (134°), constituant environ le tiers de tout le liquide ; aniline non transformée (183°), habituellement le dixième, au plus ; dicyclohexylamine (252°) et cyclohexylaniline (279°), en quantités à peu près égales, représentant ensemble le tiers du produit total ; diphénylamine et goudrons, en quantités minimales.

La séparation de ces composés comporte des fractionnements suivis d'un traitement chimique des portions distillées.

Fractionnements. — J'ai constaté que l'on pouvait distiller sans décomposition, jusqu'à 210° environ les produits renfermant des goudrons, et jusque vers 270° ceux qui n'en renferment plus. Ces constatations m'ont amené à combiner des fractionnements sous la pression ordinaire avec des distillations sous pression réduite, de façon à ne pas dépasser les températures limites et à réduire au minimum les quantités de produits distillés sous pression réduite, d'où le mode opératoire suivant :

⁽¹⁾ P. SABATIER et SENDERENS. *Comptes rendus*, t. CXXXVIII, 1904, p. 457.

Par une première distillation sous la pression ordinaire, on sépare les produits qui passent au-dessous de 210° .

Ceux-ci, distillés de nouveau, fournissent trois portions :

La première, constituée par les produits qui passent au-dessous de 190° , benzène, cyclohexane, cyclohexylamine, aniline, ne renferme pas d'amines secondaires ; il est facile d'en extraire les amines primaires, en particulier la cyclohexylamine, dont le point d'ébullition diffère d'au moins 50° de ceux des corps qui l'accompagnent.

La seconde *a*, mélange d'aniline et de dicyclohexylamine, passe de 190° à 210° .

Enfin, une troisième portion reste dans le ballon.

On réunit cette dernière au résidu de la première distillation et on distille le mélange sous pression réduite à 30 mm. par exemple.

Sous cette pression, tout passe au-dessous de 180° , sauf une petite quantité de goudrons que l'on rejette.

Le produit est un liquide huileux, légèrement ambré, qui, ne renfermant presque plus de goudrons, peut être de nouveau distillé sous la pression ordinaire, à l'effet d'obtenir quatre portions :

Celle qui passe au-dessous de 190° et ne renferme pas d'amines secondaires ;

Celle *b* qui passe de 190° à 210° , mélange d'aniline et de dicyclohexylamine ;

Celle *c* qui passe de 210° à 265° , constituée par de la dicyclohexylamine et de la cyclohexylaniline ; enfin, la portion qui reste dans le ballon.

Cette dernière est un mélange de dicyclohexylamine, de cyclohexylaniline et de diphenylamine, qu'il convient de distiller sous pression réduite pour le débarrasser de quelques goudrons : on obtient ainsi la portion *d*.

Après ces fractionnements, on réunit les portions *a* et *b* d'une part, *c* et *d* d'autre part.

On se trouve alors en possession de deux mélanges : l'un

qui ne renferme que de l'aniline et de la dicyclohexylamine, l'autre qui est constitué par de la dicyclohexylamine, de la cyclohexylaniline et de la diphénylamine. Les composants de ces mélanges vont être séparés par voie chimique.

Traitement chimique. — J'ai mis à profit les faits suivants, qui résultent de l'étude séparée de chaque amine :

1° L'hydrate de dicyclohexylamine est une base forte, qui fournit un bicarbonate, soluble dans l'eau, et trois sulfates solubles, non hydrolysables : le sulfate neutre, le sesquisulfate et le bisulfate ;

2° La cyclohexylaniline ne donne pas de carbonate. Elle fournit des sulfates hydrolysables, mais solubles dans l'eau convenablement acidulée par l'acide sulfurique ;

3° L'aniline ne donne pas de carbonate ;

4° La diphénylamine forme seulement un bisulfate, par l'action de l'acide sulfurique concentré ⁽¹⁾. Ce sel est éminemment hydrolysable.

Séparation de la dicyclohexylamine. — On soumet séparément chacun des mélanges $a + b$ et $c + d$ à l'action de l'acide carbonique ⁽²⁾.

Pour cela, on place le produit, avec cinq fois son volume d'eau, dans un grand flacon bouché par un bouchon de liège dans lequel s'engage un siphon et un tube plongeant jusqu'au fond, amenant l'anhydride carbonique fourni par un appareil à production automatique. On ajoute une quantité d'éther suffisante pour que le mélange d'amines surnage, on chasse l'air du flacon et on bouche.

L'anhydride carbonique est absorbé régulièrement pendant plusieurs heures, par suite de la formation de bicarbonate de

⁽¹⁾ L. VIGNON. *Bull. Soc. Chim.*, t. L, 1888, p. 208.

⁽²⁾ P. SABATIER et SENDERENS. *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8^e série, t. IV, 1905, p. 379.

dicyclohexylamine. On agite de temps en temps pour dissoudre ce sel dans l'eau.

Quand l'absorption du gaz a cessé, on siphonne la solution de bicarbonate, on la filtre et on la sature exactement au tournesol par de l'acide sulfurique.

On évapore au bain-marie, jusqu'à formation de cristaux à la surface de la solution. Par refroidissement, il se forme des octaèdres brillants de sulfate neutre de dicyclohexylamine.

On peut concentrer l'eau mère plusieurs fois pour obtenir de nouvelles quantités de cristaux. Quand cette eau mère est devenue trop colorée par les produits d'oxydation d'une très petite quantité de phénylamine entraînée, on l'additionne d'un excès d'acide sulfurique, il se produit presque immédiatement un abondant dépôt de bisulfate de dicyclohexylamine, sel beaucoup moins soluble que le sulfate neutre.

En décomposant ces sulfates, dissous dans un peu d'eau tiède, par la quantité correspondante de soude, on met l'amine en liberté, sous forme d'une huile qui surnage.

Par refroidissement, si la température ambiante n'est pas trop élevée, cette huile se prend en une masse cristalline, par suite de la formation de l'hydrate de dicyclohexylamine, fusible à 23°.

Quand ce phénomène se produit, on lave les cristaux avec de l'eau froide et on les fond en ajoutant un peu d'eau tiède.

On sépare l'amine par décantation, on la dessèche, en la chauffant légèrement dans un ballon à distiller, tout en y faisant barboter un courant d'air, puis on distille sous pression réduite. On obtient ainsi la dicyclohexylamine pure, sous forme d'un liquide incolore, légèrement oléagineux, bouillant à 135°, sous 20 mm. On peut aussi distiller sous la pression ordinaire, la dicyclohexylamine passe alors à 252°, en laissant un résidu insignifiant, mais sa couleur est légèrement ambrée.

Séparation de la cyclohexylaniline. — Le résidu de

l'action de l'acide carbonique peut être, soit une solution étherée d'aniline, soit un mélange de cyclohexylaniline et de diphénylamine avec de l'éther.

Pour séparer ces deux dernières amines, après avoir éliminé l'éther par distillation, on chauffe leur mélange au bain-marie, pendant deux heures, avec 10 vol. d'acide sulfurique à 2 o/o : une partie de la cyclohexylaniline passe ainsi à l'état de sulfate. On laisse refroidir et on filtre.

On chauffe le résidu avec 2 vol. d'eau et, après refroidissement et filtration, on le traite de nouveau par 10 vol. d'acide sulfurique à 2 o/o et ainsi de suite, tant que les liquides filtrés donnent la coloration orangée caractéristique de la cyclohexylaniline ⁽¹⁾ par un mélange de 10 parties d'acide sulfurique avec une partie d'acide azotique et 9 parties d'eau. Dès que la coloration fournie par ce réactif est salie par la coloration bleue due à la diphénylamine, on cesse de recueillir les liquides filtrés. Ceux-ci, réunis et évaporés au bain-marie, jusqu'à cristallisation à la surface, fournissent par refroidissement des masses mamelonnées de cristaux de sesquisulfate de cyclohexylaniline. Les eaux mères en donnent encore plusieurs fois par évaporation, jusqu'à ce qu'une dernière concentration amène le dépôt d'un peu de bisulfate de dicyclohexylamine.

On déplace la cyclohexylaniline de son sesquisulfate par l'ammoniaque. Cet alcali est en effet le plus convenable : il n'émulsionne pas l'amine autant que la potasse ou la soude ; l'excès en est facile à éliminer par volatilisation et il n'attaque pas les ballons.

Pour effectuer ce déplacement, on introduit le sesquisulfate solide dans une ampoule à décantation, avec un excès d'ammoniaque à 22°, étendue de son volume d'eau. On place l'ampoule dans un bain d'eau chaude ou dans une étuve, en

(1) P. SABATIER et SENDERENS. *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8^e série, t. IV, 1905, p. 382.

ayant soin de maintenir le robinet de l'ampoule dans de l'eau ; sans cette précaution, il gripperait infailliblement.

Dans ces conditions, l'amine se sépare sous forme de gouttelettes huileuses, qui se rassemblent au-dessus de l'eau ammoniacale. On la lave avec de l'eau, on la décante et on la dessèche en la chauffant légèrement, tout en y faisant barboter un courant d'air, puis on distille sous pression réduite.

On obtient ainsi la cyclohexylaniline pure, sous forme d'un liquide oléagineux, incolore, très réfringent, qui bout à 157° , sous 20 mm. On peut aussi la distiller sous la pression ordinaire ; elle est alors légèrement ambrée et passe à 279° .

Séparation de la diphénylamine. — Le résidu solide du traitement par l'acide sulfurique étendu est constitué par de la diphénylamine souillée par de petites quantités de goudrons. On la purifie par distillation et cristallisation dans l'éther.

Propriétés physiques de la Dicyclohexylamine.

La dicyclohexylamine est un liquide incolore, d'odeur légèrement vireuse, qui, d'après MM. Sabatier et Senderens ⁽¹⁾ bout à 145° sous 30 mm., et à 250° sous la pression normale. En opérant sur un produit pur, soigneusement desséché, j'ai déterminé les points d'ébullition suivants : 135° , sous 20 mm ; 142° sous 30 mm ; 156° sous 52 mm ; 252° , sous 754 mm.

MM. Sabatier et Senderens ont déterminé aussi la densité de cette amine : $d_0^{\circ} = 0,936$, et son poids moléculaire par cryoscopie dans le benzène ; ils ont ainsi trouvé le nombre

(1) P. SABATIER et SENDERENS. *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8^e série, t. IV, 1905, p. 378.

$M = 178$ suffisamment voisin de $M = 181$, valeur calculée d'après la formule $(C^6H^{11})^2NH$.

Wallach, Hüttner et Altenburg ⁽¹⁾ ont mesuré sa densité et son indice de réfraction à 18° : $d = 0,925$ $n_D = 1,4861$, ce qui correspond au pouvoir réfringent moléculaire $R = 56,19$.

En opérant sur un produit pur, desséché dans le vide en présence de baryte et d'anhydride phosphorique, j'ai trouvé, à la température de 13° : $d = 0,917$ $n_D = 1,488$, ce qui correspond au pouvoir réfringent moléculaire $R = 56,87$, très voisin de $R = 56,85$, calculé pour la formule $(C^6H^{11})^2NH$, en adoptant pour la réfraction atomique du carbone, de l'hydrogène et de l'azote les valeurs données par Conrady ⁽²⁾ et par Konovalof ⁽³⁾.

La dicyclohexylamine est presque insoluble dans l'eau, mais miscible avec l'alcool et la plupart des dissolvants organiques.

Propriétés chimiques de la Dicyclohexylamine et description de ses principaux dérivés.

Les propriétés chimiques de la dicyclohexylamine se manifestent par des réactions d'addition, des réactions de substitution et des réactions de destruction, offrant beaucoup d'analogies avec celles que présentent l'ammoniac et les autres amines.

1° RÉACTIONS D'ADDITION.

Action de l'eau : Hydrate de dicyclohexylamine $(C^6H^{11})^2NH, H^2O$. — On n'a décrit que des hydrates formés par les amines solubles dans l'eau ; tous ces corps sont

(1) WALLACH, HUTTNER et ALTENBURG *Ann. Chem. Pharm.*, t. CCCXIII 1905, p. 61.

(2) CONRADY. *Zeitschr. physik. Chem.*, t. III, 1889, p. 210.

(3) KONOVALOF. *Journ. Soc. Phys. Chim. R.*, t. XXVII, p. 412.

huileux et ne peuvent être solidifiés qu'à des températures inférieures à 0°.

La dicyclohexylamine présente la particularité de former un hydrate solide à la température ordinaire, que l'on prépare facilement en ajoutant de l'eau à de la dicyclohexylamine, à une température inférieure à 23°.

Analyse. — Dicyclohexylamine o/o : calculé, 90,9 ; trouvé, 89,6.

Cet hydrate est une masse cristalline, blanche, très peu soluble dans l'eau qui n'en dissout que 0,21 o/o à 11°. Il fond à 23° en donnant deux couches liquides : la couche supérieure constituée par de l'amine humide et la couche inférieure formée par de l'eau tenant en dissolution une petite quantité d'amine (0,16 o/o à 28°). Les solubilités réciproques de l'amine et de l'eau diminuent lorsque la température s'élève, les deux couches devenant troubles quand on chauffe.

L'hydrate de dicyclohexylamine est une base forte qui déplace l'ammoniaque de ses sels ; il agit sur les solutions des sels métalliques en donnant généralement les mêmes précipités que la potasse et l'ammoniaque ; avec les sels cuivriques, il donne un précipité bleu clair comme la potasse ; avec les sels mercuriques, un précipité blanc, analogue à celui que l'on obtient avec l'ammoniaque.

ACTION DE L'ALCOOL ÉTHYLIQUE : *Alcoolate de dicyclohexylamine* (C^6H^{11}) $_2$ NH, C^2H^5 OH.

A première vue, la dicyclohexylamine paraît miscible avec l'alcool en toutes proportions ; mais, quand la température ambiante n'est pas trop élevée, le mélange équimoléculaire d'amine et d'alcool se prend en masse, par suite de la formation d'un alcoolate.

Analyse. — Une quantité connue de dicyclohexylamine abandonnée dans une capsule placée dans une atmosphère de

vapeur d'alcool, privée d'anhydride carbonique et d'eau, se transforme rapidement en alcoolate, affectant la forme de cristaux arborescents d'un blanc nacré.

Cette transformation entraîne une augmentation de 25,5 o/o du poids de l'amine. Calculé, pour la fixation d'une molécule d'alcool sur une molécule de dicyclohexylamine : 25,4 o/o.

L'alcoolate de dicyclohexylamine fond à 28°. Exposé à l'air, il se dissocie en laissant de l'amine qui ne tarde pas à s'hydrater. Cet alcoolate brunit à la longue comme le font les alcoolates alcalins et alcalino-terreux.

ACTION DES ACIDES. — Comme l'ammoniac et les amines en général, la dicyclohexylamine donne des sels par simple addition avec les acides, l'hydrate $(C^6H^{11})_2NH^2OH$ jouant le rôle de base monacide forte.

Fluorhydrates de dicyclohexylamine : Bifluorhydrate $(C^6H^{11})_2NH, 2HF$.

Si l'on dissout l'hydrate de dicyclohexylamine dans un grand excès d'acide fluorhydrique, puis que l'on évapore au bain-marie, la solution perd de l'eau et de l'acide fluorhydrique. Quand la concentration est suffisante, il se dépose par refroidissement des cristaux isolés de bifluorhydrate de dicyclohexylamine.

Analyse. — HF o/o : calculé, 18,1 ; trouvé, 18,3.

Le bifluorhydrate de dicyclohexylamine cristallise en prismes anorthiques incolores qui, chauffés au-dessus de 300°, se décomposent sans fondre. Sa saveur est très acide. Il est très soluble dans l'eau et soluble dans l'alcool. Les cristaux de ce sel se ternissent rapidement en dégagant de l'acide fluorhydrique ; leur solution aqueuse attaque le verre.

Fluorhydrate neutre $(C^6H^{11})_2NH, HF$. — Si l'on prolonge

l'évaporation de la solution qui a fourni les cristaux de bifluorhydrate de dicyclohexylamine, ceux-ci se redissolvent, de l'acide fluorhydrique se dégage et, au bout de peu de temps, on obtient par refroidissement une masse cristalline formée d'aiguilles enchevêtrées de fluorhydrate neutre de dicyclohexylamine.

Analyse. — HF o/o : calculé, 9,97 ; trouvé, 10,12.

Ce sel cristallise en aiguilles microscopiques incolores, mal formées. Fortement chauffé, il se sublime en se décomposant partiellement. Sa saveur est acide, puis amère. Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool. Il perd peu à peu de l'acide fluorhydrique et attaque lentement le verre, même à sec et à froid.

Chlorhydrate de dicyclohexylamine (C_6H_{11}) $_2$ NH, HCl. — Ce sel avait été obtenu par MM. Sabatier et Senderens ⁽¹⁾. Je l'ai préparé, soit en traitant une solution de bicarbonate de dicyclohexylamine par de l'acide chlorhydrique, soit par double décomposition entre le sulfate neutre de dicyclohexylamine et le chlorure de baryum.

Analyse. — HCl o/o : calculé, 16,8 ; trouvé, 16,6. — Dicyclohexylamine o/o : calculé, 83,2 ; trouvé, 83,1. — Azote o/o : calculé, 6,44, trouvé, 6,42.

Ce sel cristallise en fines aiguilles qui, vues au microscope, apparaissent sous forme de lamelles hexagonales très allongées. Peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau bouillante, il se dissout aisément dans l'alcool, surtout à chaud, mais il est à peu près insoluble dans le chloroforme et surtout dans l'éther ; sa saveur est très amère.

Chauffé, il se décompose sans fondre au voisinage de 350°.

(1) P. SABATIER et SENDERENS. *Ann. Chim. Phys.*, 8^e série, t. IV, 1905, p. 379.

Ann. de Chim., 9^e série, t. XV (Mai-Juin 1921)

L'insolubilité du chlorhydrate de dicyclohexylamine dans l'eau paraît s'opposer à la formation du chloroplatinate de cette amine; en effet, si l'on mélange une solution de chlorure de platine à une solution d'un sel de dicyclohexylamine, on obtient un précipité constitué par des aiguilles de chlorhydrate souillées par du chlorure de platine, mais pas de sel complexe défini.

Bromhydrate de dicyclohexylamine. $(C^6H^{11})_2NH$, HBr. — J'ai préparé ce sel par action de l'acide bromhydrique sur une solution de bicarbonate de dicyclohexylamine et par double décomposition entre le bromure de baryum ou le bromure de potassium et le sulfate neutre de l'amine.

Analyse. — HBr o/o : calculé, 30,9; trouvé, 30,6. — Dicyclohexylamine o/o : calculé, 69,1; trouvé, 68,4.

Le bromhydrate de dicyclohexylamine cristallise en fines aiguilles incolores. Il est peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau bouillante, assez soluble dans l'alcool, surtout à chaud, peu soluble dans l'éther. Un excès d'acide bromhydrique favorise sa dissolution et sa cristallisation dans l'eau. Sa saveur est amère. Il se décompose vers 350^0 .

Iodhydrate de dicyclohexylamine $(C^6H^{11})_2NH$, HI. — J'ai préparé ce sel par double décomposition entre le sulfate neutre de dicyclohexylamine et l'iodure de potassium : il se forme un abondant précipité blanc qui, par une succession de chauffages et de refroidissements, se transforme en petits cristaux.

Analyse. — HI o/o : calculé, 41,4; trouvé 41,2. — Dicyclohexylamine o/o : calculé, 58,6; trouvé, 58,4.

L'iodhydrate de dicyclohexylamine cristallise en lamelles microscopiques carrées ou octogonales paraissant dériver du système quadratique. La saveur de ce sel est faible, légèrement

amère. Il est très peu soluble dans l'eau froide, un peu plus dans l'eau bouillante. Il est soluble à chaud dans les alcools méthylique et éthylique, un peu dans le chloroforme, et presque insoluble dans l'éther. Il se décompose à une température supérieure à 300°.

SULFATES DE DICYCLOHEXYLAMINE. — *Sulfate neutre* $2(C^6H^{11})_2NH, SO^4H^2, H^2O$. Si l'on sature par de l'acide sulfurique une solution aqueuse de bicarbonate de dicyclohexylamine jusqu'à réaction neutre au tournesol, puis que l'on évapore lentement au bain-marie, vers 90°, jusqu'à formation d'une croûte cristalline à la surface de la solution, il se dépose par refroidissement de beaux cristaux transparents de sulfate neutre de dicyclohexylamine. Ces cristaux contiennent de l'eau interposée en quantité variable; on obtient le sel bien défini, à une molécule d'eau, par recristallisation dans l'alcool.

Analyse. — SO^4H^2 o/o : calculé, 20,5; trouvé, 20,3. — Dicyclohexylamine o/o : calculé, 75,7; trouvé, 74,8. — Azote o/o : calculé, 5,86; trouvé, 5,92.

Le sulfate neutre de dicyclohexylamine forme de beaux cristaux incolores, très réfringents, affectant les combinaisons de formes a_1b_1 ; pa_1b_1 (dioctaèdres) du système quadratique, les angles mesurés étant: $a_1a_1 = 108^\circ, 20'$; $b_1b_1 = 88^\circ, 40'$; $a_1b_1 = 145^\circ, 15'$.

Ces cristaux sont neutres au tournesol, leur saveur est amère. A froid, ils se conservent longtemps sans altération dans l'atmosphère du laboratoire, mais ils deviennent acides après un long séjour dans un exsiccateur à acide sulfurique. Chauffés, ils deviennent opalescents dès 95°, ils perdent alors d'abord de l'eau, puis de l'amine et deviennent acides, sans donner de composé défini.

100 grammes d'eau dissolvent :

à 0°	19°	40°	55°	64°	72°	75°	82°	86	88°
24	25	26	27	31	32	34	39	40	41 g. environ

de ce sel. On voit que la solubilité qui varie peu jusque vers 55° augmente assez rapidement au-dessus de cette température.

Ce sulfate est aussi très soluble dans l'alcool; l'alcool à 90° en dissout environ 35 o/o à froid et 60 o/o à la température de l'ébullition. Par refroidissement de la solution alcoolique saturée à chaud, il se forme de belles aiguilles contenant de l'alcool de cristallisation, qui deviennent opaques dès qu'on les expose à l'air, en se résolvant en séries de petits octaèdres de sulfate neutre hydraté. Il est insoluble dans l'éther.

Sesquisulfate $3(C^6H^{11})^2NH, 2SO^4H^2$. — Si l'on évapore une solution de sulfate neutre, légèrement acidulée par de l'acidesulfurique, jusqu'à formation d'une croûte à la surface il se produit par refroidissement de longues aiguilles groupées en faisceaux, constituées par du sesquisulfate de dicyclohexylamine. Les cristaux formés en dernier lieu sont mêlés à des octaèdres de sulfate neutre.

Analyse. — SO^4H^2 o/o : calculé, 26,5; trouvé, 26,2.

Le sesquisulfate de dicyclohexylamine cristallise en aiguilles incolores non hygroscopiques, à réaction acide. Il fond à 187°. Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool, presque insoluble dans l'éther.

Bisulfate $(C^6H^{11})^2NH, SO^4H^2$. — Ce sel cristallise par refroidissement d'une solution chaude de sulfate neutre additionnée d'une quantité au moins équivalente d'acide sulfurique.

Analyse. — SO^4H^2 o/o : calculé, 35,1; trouvé, 35,7.

Le bisulfate de dicyclohexylamine cristallise en aiguilles mal définies, hygroscopiques, fusibles à 182°. Ce sel est beaucoup moins soluble dans l'eau que les deux sulfates précédents, mais il est soluble dans un excès d'acide sulfuri-

que concentré. Il est très soluble dans l'alcool, mais moins que le sulfate neutre. Sa solubilité dans l'éther est à peu près nulle.

Nitrate de dicyclohexylamine $(C^6H^{11})^2NH, NO^3H$. — Obtenu par double décomposition entre le sulfate neutre de dicyclohexylamine et le nitrate de baryum.

Analyse. — Dicyclohexylamine o/o : calculé, 74,2 ; trouvé, 73,8.

Ce sel cristallise en lamelles incolores, carrées ou octogonales, inaltérables dans l'air sec. Chauffé, il se décompose brusquement en produisant parfois une légère déflagration. Il est assez soluble dans l'eau et dans l'alcool froid, beaucoup plus soluble dans l'alcool chaud et dans le chloroforme. Il est insoluble dans l'éther. Sa saveur est amère.

Phosphate monobasique de dicyclohexylamine $(C^6H^{11})^2NH, PO^4H^3$. — Préparé par l'action directe de l'acide orthophosphorique sur la quantité correspondante de dicyclohexylamine.

Analyse. — P^2O^5 o/o : calculé, 25,4 ; trouvé, 25,6.

Ce sel cristallise en petits octaèdres paraissant dériver du prisme orthorhombique par troncature des angles, à faces striées suivant des directions qui seraient parallèles aux diagonales de la base rhombe. Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool. Sa saveur est acide et il rougit le tournesol. Chauffé, il fond à 225^0 et se décompose à température plus élevée en dégageant de la dicyclohexylamine et des produits de décomposition de cette dernière.

Bicarbonate de dicyclohexylamine $(C^6H^{11})NHCO^3H^2$. — J'ai obtenu ce sel soit par l'action du gaz carbonique humide sur une solution de dicyclohexylamine dans un dissolvant peu hydratable tel que l'éther de pétrole, soit par

l'action de l'anhydride carbonique sur l'hydrate de dicyclohexylamine. Seul le premier procédé permet d'obtenir un composé bien défini. Le second est spécialement applicable à la préparation de la solution aqueuse.

Analyse. — CO^2 o/o : calculé, 18,1 ; trouvé, 17,8. — Dicyclohexylamine o/o : calculé, 74,5 ; trouvé, 73,8.

Le bicarbonate de dicyclohexylamine forme des masses blanches, d'aspect soyeux, constituées par un enchevêtrement d'aiguilles microscopiques. Il fond à 61^0 , en se décomposant. Ce sel est soluble dans l'eau et donne une solution qui bleuit le tournesol rouge et décolore la phtaléine rougie par une base. Il est peu soluble dans l'éther, insoluble dans l'éther de pétrole. L'alcool le dissout en le décomposant.

CHROMATES DE DICYCLOHEXYLAMINE. — *Chromate neutre* $2(\text{C}^6\text{H}^{11})^2\text{NH}, \text{CrO}^4\text{H}^2$. Obtenu en traitant une solution concentrée de sulfate neutre de dicyclohexylamine par une solution concentrée chromate de potassium : il se produit un précipité jaune que l'on dissout en chauffant. Par refroidissement lent, le chromate neutre de dicyclohexylamine se reprecipite sous forme de cristaux microscopiques.

Analyse. — Cr^2O^3 , obtenu par calcination, o/o : calculé, 15,83 ; trouvé, 15,78.

Ce sel forme une poudre jaune citron, qui, au microscope, apparaît constituée par de petits cristaux octaédriques. Il se décompose dès 100^0 , en prenant une couleur brune et en exhalant une forte odeur ammoniacale.

Il est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, surtout à chaud ; soluble dans le chloroforme, insoluble dans l'éther et dans la benzine. Sa solution alcoolique se décompose rapidement en donnant un précipité brun. Il est neutre au tournesol ; sa saveur est faible et très légèrement amère.

Bichromate $2(\text{C}^6\text{H}^{11})^2\text{NH}$, $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{H}^2$. — Si l'on ajoute, par très petites portions à la fois, une solution étendue d'acide chromique à une solution de sulfate neutre de dicyclohexylamine, en évitant la production d'un trouble persistant, on voit se former peu à peu, contre les parois du vase, des cristaux rouge orangé foncé de bichromate de dicyclohexylamine.

Analyse. — Cr^2O^3 o/o : calculé, 26,2 ; trouvé, 25,8.

Ce sel cristallise en lamelles rouges, carrées ou rectangulaires, qui brunissent peu à peu au contact de leur eau mère sans que leur composition se modifie sensiblement. A l'état sec, les cristaux se conservent sans altération ; chauffés, ils se décomposent brusquement.

Ce bichromate est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et surtout dans le chloroforme, insoluble dans l'éther et dans la benzine. La solution alcoolique se décompose peu à peu, avec production d'un précipité brun.

Trichromate $2(\text{C}^6\text{H}^{11})^2\text{NH}$, $\text{Cr}^3\text{O}^{10}\text{H}^2$. — Si l'on ajoute, à raison de quelques gouttes par jour, une solution de sulfate de dicyclohexylamine à une solution étendue d'acide chromique, on voit se former peu à peu de petits cristaux, brun très foncé, de trichromate de dicyclohexylamine.

Analyse. — Cr^2O^3 o/o : calculé, 33,5 ; trouvé, 33,9.

Ce sel constitue de petits cristaux d'un rouge brun très foncé qui, vus au microscope, présentent l'apparence de prismes anorthiques modifiés par de nombreuses troncutures.

Chauffé, il se décompose brusquement avec une légère déflagration. Il est inaltérable dans l'air sec, peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans le chloroforme, insoluble dans l'éther et dans la benzine.

Comme le sel précédent, il possède une saveur amère et rougit le tournesol. Sa solution alcoolique est aussi instable et fournit un précipité brunâtre.

Acétate de dicyclohexylamine (C^6H^{11}) $_2$ NH, $C^2H^4O^2$. — On obtient facilement ce sel par évaporation lente à froid d'une solution de dicyclohexylamine dans un léger excès d'acide acétique étendu.

Analyse. — Dicyclohexylamine o/o : calculé, 75,1 ; trouvé, 74,6.

Ce sel cristallise en aiguilles blanches, soyeuses, de saveur amère. Il est très soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther et les dissolvants organiques. Il fond à 65°. En le chauffant fortement, on le dissocie, ses constituants distillent en partie, tandis que le reste subit une décomposition profonde. On ne peut le transformer en dicyclohexylacétamide qu'en le chauffant avec de l'anhydride acétique.

Oxalate acide de dicyclohexylamine (C^6H^{11}) $_2$ NH, $C^2O^4H^2$. On le prépare par l'action directe de la dicyclohexylamine sur une solution alcoolique bouillante d'acide oxalique, les deux constituants étant pris en quantités équimoléculaires ; l'oxalate acide cristallise par refroidissement.

Analyse. — $C^2O^4H^2$ o/o : calculé, 33,2 ; trouvé, 33,6. — Dicyclohexylamine o/o : calculé, 66,8 ; trouvé, 66,6.

Ce sel forme des aiguilles prismatiques incolores, très réfringentes, fusibles à 206°. Il est soluble dans l'eau, froide ou chaude, très soluble à chaud dans l'alcool, beaucoup moins soluble à froid.

Picrate de dicyclohexylamine (C^6H^{11}) $_2$ NH, $C^6H^2(OH)(NO^2)^3$. — On obtient facilement ce sel en laissant cristalliser par refroidissement une solution alcoolique saturée à chaud d'acide picrique et de dicyclohexylamine, pris en quantités équivalentes.

Analyse. — Dicyclohexylamine o/o : calculé, 44,6 ; trouvé, 43,9.

Le picrate de dicyclohexylamine cristallise en beaux prismes jaunes, anorthiques, lamelleux, fusibles à 173° . Il est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau chaude, par laquelle il est légèrement hydrolysé. Il est soluble dans l'alcool, surtout à chaud.

Certains corps, comme l'acétylacétone, le phénol, l'hydroquinone, l'orthonitrophénol le paranitrophénol, qui peuvent être considérés comme des acides faibles, réagissent sur la dicyclohexylamine en donnant des produits solides ; mais la composition de ces produits ne peut être établie avec certitude parce que, dissociés par les divers solvants, ils ne peuvent être purifiés par cristallisation.

ACTION DU SULFURE DE CARBONE : *Dicyclohexyldithiocarbamate de dicyclohexylamine* $(C^6H^{11})^2NCSSHNH(C^6H^{11})^2$. En abandonnant à l'évaporation une solution de dicyclohexylamine dans le sulfure de carbone, on obtient comme résidu une masse de cristaux jaune clair, résultant de la fixation de 21,3 de sulfure de carbone sur 100 d'amine, soit une molécule de sulfure de carbone pour deux molécules de dicyclohexylamine. Par analogie avec les produits obtenus à partir d'autres amines, on peut considérer ce composé comme le dicyclohexyldithiocarbamate de dicyclohexylamine.

Analyse. — S o/o : calculé, 14,6 ; trouvé, 14,8.

Ce corps cristallise en lamelles prismatiques allongées, brillantes et légèrement jaunâtres, fusibles à 111° .

Il est insoluble dans l'eau froide. Bouilli avec ce liquide, il perd du sulfure de carbone et laisse une masse pâteuse constituée par le composé primitif mélangé à de l'amine libre. Les solutions alcalines produisent une action analogue. L'acide chlorhydrique le transforme en chlorhydrate de dicyclohexylamine.

Il est très facilement soluble dans l'alcool, l'éther et le

chloroforme, en subissant une dissociation qui empêche de le faire cristalliser dans ces dissolvants. _

ACTION DE L'ACIDE ISOCYANIQUE : *Dicyclohexylurée*

$(C^6H^{11})^2NCONH^2$. — L'acide isocyanique liquide agit violemment sur la dicyclohexylamine. Même si l'on modère la réaction par des dissolvants, on obtient un produit complexe renfermant beaucoup d'acide cyanurique; mais si l'on fait agir l'isocyanate de potassium sur le sulfate neutre de dicyclohexylamine on obtient la dicyclohexylurée dissymétrique.

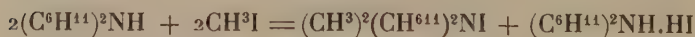
Analyse. — Azote 0/0 : calculé 12,5; trouvé, 12,9.

Ce composé cristallise en aiguilles microscopiques qui paraissent constituées par des prismes quadratiques très allongés, fusibles à 247^0 . Il est un peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Chauffé avec de l'acide chlorhydrique, il se décompose en donnant de l'anhydride carbonique, du chlorhydrate d'ammoniaque et du chlorhydrate de dicyclohexylamine.

MM. Sabatier et Senderens ⁽¹⁾ par la réaction de l'isocyanate de phényle sur la dicyclohexylamine, ont obtenu la *phényldicyclohexylurée* $(C^6H^{11})^2NCONHC^6H^5$, aiguilles blanches qui fondent à 169^0 .

Action des dérivés halogénés forméniques. — L'iodure de méthyle réagit avec dégagement de chaleur sur la dicyclohexylamine, en donnant un mélange d'iodure de diméthyl dicyclohexylammonium et d'iodhydrate de dicyclohexylamine :



(1) P. SABATIER et SENDERENS. *Ann. Chim. Phys.*, 8^e série, t. IV, 1905, p. 379.

Ce résultat, indépendant des proportions du mélange, n'est pas modifié par la présence de dissolvants. Il est sans doute causé par la faible solubilité de l'iodhydrate de dicyclohexylamine dans les divers milieux. En effet, en faisant agir l'iodure de méthyle sur la dicyclohexylamine, il doit évidemment se former un composé d'addition, qui est le sel de l'amine tertiaire. Mais cette réaction est lente : il doit se produire un partage de l'acide iodhydrique entre les deux amines, secondaire et tertiaire, entraînant la formation d'iodhydrate de dicyclohexylamine qui, peu soluble, se précipite. L'amine tertiaire libérée réagit sur l'iodure de méthyle non transformé pour donner l'iodure quaternaire, qui se précipite à son tour lorsque sa concentration est suffisante.

Iodure de diméthyldicyclohexylammonium



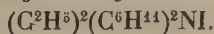
Analyse. — I o/o : calculé, 37,7 ; trouvé, 37,9.

Ce composé cristallise en prismes incolores, très réfringents, paraissant orthorhombiques et modifiés suivant les angles α . Il fond à 216°, en se décomposant en produits complexes. Il est très soluble dans l'eau chaude et peu soluble dans l'eau froide.

L'iodure d'éthyle réagit d'une manière tout à fait régulière sur la dicyclohexylamine. On n'obtient que très peu d'iodure quaternaire, le produit étant presque totalement constitué par de l'iodhydrate d'éthyldicyclohexylamine, sel qui, peu soluble, se précipite au fur et à mesure de sa formation.

L'éthyldicyclohexylamine est un liquide huileux, incolore, moins dense que l'eau, bouillant à 273°.

Iodure de diéthyldicyclohexylammonium.



Obtenu facilement en chauffant au bain-marie l'amine précédente avec un léger excès d'iodure d'éthyle.

Analyse. — I o/o : calculé, 34,8 ; trouvé, 35,0.

Ce composé forme des cristaux tabulaires octogonaux, paraissant appartenir au système orthorhombique. Ces cristaux sont incolores, assez solubles dans l'eau et dans l'alcool. Ils fondent à 224°.

2° RÉACTIONS DE SUBSTITUTION

La dicyclohexylamine ne paraît pas se prêter en général aux substitutions directes d'éléments ou de groupes électropositifs ; les métaux alcalins, par exemple, sont sans action sur elle.

On peut dire que les seuls substitués qu'elle donne facilement sont des dérivés amidés que l'on obtient suivant le cas : par l'action de certains acides faibles, dont les sels, d'ailleurs non isolés, se déshydratent spontanément ; par l'action des anhydrides d'acides ; par l'action des chlorures d'acides.

Action du chlore. — Le chlore agit sur la dicyclohexylamine en donnant du chlorhydrate de cette amine et de la dicyclohexylchloramine. Néanmoins, cette réaction ne convient pas pour la préparation de ce dernier dérivé, parce qu'elle est compliquée par des réactions accessoires : en faisant agir le chlore gazeux sur l'amine sèche, l'action est trop énergique et il se forme des produits résineux ; en présence d'eau, la dicyclohexylchloramine est altérée et on obtient surtout du chlorhydrate de dicyclohexylamine.

Action de l'acide hypochloreux : Dicyclohexylchloramine (C^6H^{11}) $_2$ NCl. — L'acide hypochloreux, en solution concentrée et pure, réagit normalement sur la dicyclohexylamine,

ou mieux sur une solution concentrée de bicarbonate de dicyclohexylamine : il se produit des gouttelettes denses constituées par de la dicyclohexylchloramine, facile à purifier par solidification partielle.

Analyse. — Cl o/o : calculé, 16,5 ; trouvé, 16,6.

La dicyclohexylchloramine cristallise en lamelles microscopiques, légèrement jaunâtres, affectant la forme de parallélogrammes ou d'hexagones non réguliers. Son odeur est alliée et piquante. Elle fond à 26°. Elle est insoluble dans l'eau, soluble dans les dissolvants organiques et dans l'acide sulfurique concentré.

Conservée à l'état sec, cette chloramine est assez stable à froid ; mais à la longue elle se transforme en une matière résineuse brune. En présence d'eau, ses réactions montrent qu'elle subit une hydratation, le plus souvent très lente, engendrant les produits de décomposition de l'hypochlorite de dicyclohexylamine : c'est ainsi qu'elle donne un lent dégagement d'oxygène, en présence de l'eau ; de chlore, par l'acide chlorhydrique ; la mise en liberté du brome de l'acide bromhydrique ; de l'iode de l'acide iodhydrique ; un précipité de soufre avec l'hydrogène sulfuré et les sulfures alcalins. Dans tous les cas, le résidu est constitué par du chlorhydrate de l'amine.

Une solution de fuchsine décolorée par l'acide sulfureux reprend très lentement sa coloration rose par addition d'une solution alcoolique de dicyclohexylchloramine. Le magnésium, le zinc, le fer, agissent aussi très lentement sur cette solution alcoolique, en donnant le chlorhydrate de dicyclohexylamine et l'oxyde correspondant au métal.

L'acide azotique fumant agit violemment sur la dicyclohexylchloramine et produit des matières résineuses. L'acide azotique à 36° n'agit pas à froid mais très lentement à chaud en l'oxydant complètement.

Cette chloramine est lentement saponifiée par les alcalis avec mise en liberté de dicyclohexylamine.

Action de l'acide azoteux : Dicyclohexylnitrosamine (C^6H^{11}) ^2NNO . — On obtient ce dérivé par action du nitrite de sodium sur le sulfate de dicyclohexylamine, en solution alcoolique acidulée par de l'acide sulfurique.

Analyse. — Azote o/o : calculé, 13,3 ; trouvé, 13,2.

La dicyclohexylnitrosamine cristallise en aiguilles très légèrement jaunâtres, constituées par des prismes aplatis terminés par un dôme à deux faces. Elle fond à 105°. Elle est peu soluble dans l'eau, mais très soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et la ligroïne.

En solution dans l'alcool absolu, elle n'est pas réduite en hydrazine correspondante par la poudre de zinc et l'acide acétique cristallisable. Si les produits sont humides, on obtient de l'acétate de dicyclohexylamine.

Action de l'anhydride acétique : Dicyclohexylacétamide (C^6H^{11}) $^2\text{NCOCH}^3$. — En traitant la dicyclohexylamine par un grand excès d'anhydride acétique et en séparant par distillation la portion de ce corps qui n'a pas réagi et l'acide acétique formé, on obtient un résidu de dicyclohexylacétamide que l'on purifie par cristallisation dans l'éther.

Analyse. — Azote o/o : calculé, 6,27 ; trouvé, 6,24.

La dicyclohexylacétamide cristallise en prismes monocliniques transparents, fusibles à 102°. Elle est insoluble dans l'eau, froide ou chaude, et très soluble dans l'alcool, l'éther, l'acétate d'éthyle et le chloroforme.

Elle ne donne de sels ni avec les acides, ni avec les alcalis ; les uns et les autres favorisent sa saponification, mais celle-ci est toujours lente, même à l'ébullition.

Action du chlorure de sulfuryte. — Le chlorure de sulfuryle agit violemment sur la dicyclohexylamine. On peut modérer la réaction en dissolvant les deux corps réagissants dans du chloroforme; on obtient ainsi un liquide verdâtre qui, par évaporation du chloroforme, laisse un produit visqueux, incristallisable.

Action de l'oxychlorure de carbone. — L'oxychlorure de carbone, en solution dans le benzène, agit sur un excès de dicyclohexylamine, également dissoute dans le benzène, en donnant un précipité de chlorhydrate de l'amine. Après filtration et évaporation du dissolvant, on obtient une masse visqueuse, incristallisable, qui, soumise à la distillation sous pression réduite à 30 mm., donne de la dicyclohexylamine et se décompose vers 230°. Il ne m'a donc pas été possible de préparer, comme je l'espérais, la tétracyclohexylurée.

Action du chlorure de benzoyle : Dicyclohexylbenzamide ($C^6H^{11})_2NCO C^6H^5$. — En traitant la dicyclohexylamine par le chlorure de benzoyle, dont on évapore l'excès au bain-marie, on obtient une masse solide constituée par de la dicyclohexylbenzamide et du chlorhydrate de dicyclohexylamine. On épuise cette masse par l'éther, dans lequel le chlorhydrate est presque insoluble. Par évaporation lente, la solution éthérée laisse déposer l'amide en gros cristaux.

Analyse. — Azote o/o : calculé, 4,91; trouvé, 4,85.

La dicyclohexylbenzamide cristallise en prismes incolores du système orthorhombique, fusible à 77°. Elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et le chloroforme.

3° — RÉACTIONS DE DESTRUCTION

MM. Sabatier et Senderens ⁽¹⁾ ont constaté que, si l'on

(1) SABATIER et SENDERENS. *Ann. Chim. Phys.*, 8^e série, t. IV, 1905, p. 378.

chauffe la dicyclohexylamine un peu au-dessus de sa température d'ébullition sous la pression normale, elle se décompose en donnant de la cyclohexylaniline avec dégagement d'hydrogène. Il se produit aussi des matières goudronneuses qui augmentent la viscosité du produit et élèvent son point d'ébullition.

La dicyclohexylamine et ses sulfates, chauffés avec de l'acide sulfurique concentré ou de l'acide sulfurique fumant, sont transformés, au bout d'une quinzaine d'heures, en sulfate d'ammonium, avec une perte d'azote qui peut atteindre 2 o/o. Les divers adjuvants employés dans la méthode de Kjeldahl n'atténuant pas la perte, on ne peut songer à utiliser cette méthode pour l'analyse des dérivés de l'amine en question.

Dosage de la dicyclohexylamine

Si la dicyclohexylamine est libre ou à l'état d'hydrate, son dosage est facile par alcalimétrie ; si elle est combinée à un acide volatil, on peut la doser par pesée à l'état de chlorhydrate.

Dosage alcalimétrique. — Les sulfates de dicyclohexylamine étant solubles et non hydrolysables, l'acide sulfurique convient particulièrement pour préparer la liqueur titrée nécessaire à ce dosage. On procède par reste, en dissolvant la dicyclohexylamine dans un volume connu de liqueur d'acide sulfurique et en titrant l'excès de cet acide au moyen de potasse ou d'eau de baryte. L'indicateur le plus convenable est le tournesol sensible. L'hydrate de dicyclohexylamine est une base suffisamment forte pour que la phtaléine du phénol puisse être utilisée, tandis que l'hélianthine, qui cependant sert au dosage de l'ammoniaque, ne convient pas : le virage n'est pas net.

Dosage à l'état de chlorhydrate. — Le chlorhydrate de dicyclohexylamine est un sel bien défini, peu soluble dans l'eau, non hydrolysable. On peut évaporer en sa présence de grandes masses d'eau faiblement acidulées par de l'acide chlorhydrique, sans qu'il soit entraîné ; on peut le dessécher complètement à 110° , sans qu'il soit décomposé ou volatilisé : il convient donc au dosage de la dicyclohexylamine dans les composés, tels que les sels à acide volatil, carbonate, acétate, etc., transformables en chlorhydrate par l'action de l'acide chlorhydrique. Il suffit de traiter ces composés par un excès d'acide chlorhydrique, d'évaporer à sec, de dessécher à 110° et de peser le chlorhydrate résultant, après refroidissement dans l'exsiccateur.

Le seul risque de l'opération est qu'il peut se produire pendant l'évaporation, des projections dues à des bulles qui viennent crever à la surface du liquide, généralement couverte d'une couche de cristaux de chlorhydrate. L'évaporation doit donc être faite dans une capsule à bords élevés, sur un bain-marie modérément chauffé au début.

Séparation analytique de la dicyclohexylamine

La dicyclohexylamine est entraînée par la vapeur d'eau, au voisinage de 100° . Comme les deux liquides ne sont pas miscibles à cette température, les quantités distillées de chacun d'eux sont sensiblement proportionnelles aux pressions partielles de leurs vapeurs, et aux densités des ces vapeurs. La quantité de dicyclohexylamine qui passe à chaque instant est donc à peu près indépendante de celle qui reste dans le ballon. Cette circonstance est favorable à l'entraînement total de l'amine au début de la distillation.

J'ai utilisé ces propriétés pour la séparation de la dicyclohexylamine à partir de ses sels et de ses dérivés amidés facilement saponifiables.

Ann. de Chim., 9^e série, t. XV (Mai-Juin 1921).

Mode opératoire. — Dans un ballon de 250 cc., on place l'échantillon à analyser avec un léger excès de potasse, quelques fragments de zinc et environ 150 cc. d'eau, produits qui doivent être exempts d'ammoniaque. Ce ballon est fermé par un bouchon portant une ampoule à robinet, dont le tube plonge jusqu'au fond, et un tube large deux fois recourbé.

La petite branche verticale de ce tube est engagée dans le bouchon, dont elle doit affleurer la base inférieure pour éviter tout espace nuisible. La longue branche verticale sert de réfrigérant, elle est entourée d'un manchon dans lequel circule de l'eau froide; son extrémité, taillée en biseau, plonge de quelques millimètres dans un récipient contenant un volume connu d'acide sulfurique titré.

On porte le contenu du ballon à l'ébullition, la dicyclohexylamine est entraînée, se condense avec l'eau dans le tube réfrigérant et se dissout dans l'acide. On modère la réfrigération de façon à éviter la solidification de l'hydrate.

Le liquide du ballon commence à mousser lorsqu'il n'est plus surmonté de dicyclohexylamine. On introduit alors par l'ampoule à robinet environ 2 cc. d'alcool et on continue la distillation pendant quelques minutes. En répétant cette addition à deux ou trois reprises, on entraîne toute la dicyclohexylamine qui pourrait adhérer aux parois de l'appareil.

Vers la fin de la distillation, on cesse de faire plonger dans l'acide l'extrémité du tube réfrigérant pour qu'elle soit nettoyée intérieurement par les dernières gouttes de liquide condensé, on la lave extérieurement avec un peu d'alcool et on titre l'acide non saturé.

La séparation de la dicyclohexylamine par ce procédé est beaucoup plus aisée et conduit à des résultats plus précis que la séparation analogue de l'ammoniaque. En effet, l'ammoniaque est plus longue à entraîner totalement, en raison de sa solubilité dans l'eau. Sa grande volatilité, qui semblerait devoir faciliter l'opération, peut amener des pertes par diffusion à travers les joints ou par défaut de condensation. Enfin

la principale cause d'erreur du dosage de l'ammoniaque par distillation est l'entraînement de gouttelettes de lessive alcaline dans la liqueur titrée ; on ne l'évite que par des complications d'appareil. J'ai reconnu que ces gouttelettes sont produites par l'éclatement des vésicules constituant la mousse et qu'elles ne se forment pas pendant l'entraînement de la dicyclohexylamine, celle-ci surnageant et empêchant l'existence de la mousse au-dessus du liquide alcalin.

J'ai vérifié par de nombreux essais l'exactitude de ces méthodes de dosage et de séparation, et je les ai appliquées à l'analyse de la plupart des dérivés de la dicyclohexylamine précédemment décrits.

Propriétés physiques de la Cyclohexylaniline

La cyclohexylaniline est un liquide incolore, qui brunit lentement à l'air sous l'influence de la lumière. Son odeur est faible, légèrement vireuse ; sa saveur est âcre et brûlante.

Elle demeure en surfusion à des températures voisines de 0° ; mais si on l'ensemence de cristaux obtenus par refroidissement énergique d'une petite quantité, elle se solidifie peu à peu en gros prismes monocliniques à six pans fusibles à 16° .

MM. Sabatier et Senderens ⁽¹⁾ avaient indiqué 275° , pour son point d'ébullition sous la pression atmosphérique, en faisant remarquer qu'il était difficile de l'obtenir exempt de dicyclohexylamine.

En opérant sur un liquide pur, obtenu par fusion de cristaux provenant de la congélation du produit distillé de la décomposition du sesquisulfate par l'ammoniaque, j'ai

(1) SABATIER et SENDERENS. *Ann. Chim. Phys.*, 8^e série, t. IV, 1905, p. 380.

trouvé ce point d'ébullition égal à 279° , sous 764 mm., et à 157° , sous 20 mm.

Sa densité, déterminée à 0° par MM. Sabatier et Sendrens, est 1,016 A 12° (amine en surfusion), j'ai trouvé : $d = 1,003$. La détermination de l'indice de réfraction, à la même température de 12° , m'a fourni $n_D = 1,566$, correspondant au pouvoir réfringent moléculaire $R = 56,91$. A $21^{\circ}5$, j'ai déterminé $d = 0,996$, $n_D = 1,562$, d'où $R = 56,97$.

Si l'on retranche de la valeur moyenne $R = 56,94$ la somme des réfractions atomiques des corps non azotés et des incréments dus aux doubles liaisons, soit 53, il reste 3,94 représentant la réfraction atomique de l'azote dans la cyclohexylaniline. Cette valeur est beaucoup plus élevée que celle (2,667) déduite par Konovalof ⁽¹⁾ du pouvoir réfringent de la cyclohexylamine et qui représente aussi exactement la réfraction atomique de l'azote dans la dicyclohexylamine.

Propriétés chimiques de la Cyclohexylaniline et Description de ses principaux dérivés

Les analogies de la cyclohexylaniline avec l'ammoniac sont moins nombreuses et moins étroites que celles qui existent entre ce dernier corps et la dicyclohexylamine.

Ses composés d'addition sont en petit nombre ; ce sont surtout des sels, généralement hydrolysables, quand ils ne sont pas insolubles. Elle ne forme pas de combinaisons avec l'eau, l'alcool, le sulfure de carbone, les phénols, etc.

Cette faible aptitude aux réactions d'addition peut entraîner l'inexistence des dérivés de substitution qui résulteraient du dédoublement de composés d'addition formés en premier lieu. De plus, la présence du noyau aromatique est une cause de fragilité de la molécule vis-à-vis de certains réactifs, sur-

(1) KONOVALOF, *Journ. Soc. Phys. Chim. R.*, t. XXVII, p. 412.

tout des oxydants. C'est ainsi que l'acide hypochloreux ne fournit pas de chloramine provenant de la déshydratation de l'hypochlorite, mais donne des colorations qui manifestent des réactions profondes et compliquées.

Comme pour la dicyclohexylamine, j'exposerai successivement les réactions d'addition, les réactions de substitution, les réactions de destruction et d'oxydation de la cyclohexylaniline.

1° RÉACTIONS D'ADDITION

Action des acides. — Comme l'ammoniac et la dicyclohexylamine, la cyclohexylaniline donne des sels par simple addition avec les acides ; mais ces sels sont plus ou moins hydrolysables.

Fluorhydrate de cyclohexylaniline. $C^6H^5NHC^6N^{11}$, HF. — Obtenu en traitant la cyclohexylaniline par un excès d'une solution aqueuse d'acide fluorhydrique.

Analyse. — HF 0/0 : calculé, 10,26 ; trouvé, 10,4.

Ce sel forme des masses cristallines, peu solubles dans l'eau, froide ou chaude, et dans l'alcool, qui, au microscope, apparaissent constituées par des faisceaux de fines aiguilles très aiguës. Sa saveur est faible et aromatique. Chauffé, il ne fond pas, mais se dissocie en ses constituants.

Chlorhydrate de cyclohexylaniline. $C^6H^5NHC^6H^{11}$, HCl. — Ce sel avait été obtenu par MM. Sabatier et Senderens (¹). Je l'ai préparé par double décomposition entre une solution de sesquisulfate de cyclohexylaniline, acidulée par l'acide chlorhydrique, et une solution de chlorure de baryum.

Analyse. — HCl 0/0 : calculé, 17,3 ; trouvé, 17,4.

Le chlorhydrate de cyclohexylaniline cristallise en fines aiguilles, habituellement groupées en houpes. Il fond à 198°

et se sublime à une température un peu plus élevée. On peut le conserver sans altération dans un flacon bien bouché ; mais si on l'expose à l'air, il ne tarde pas à prendre une coloration gris verdâtre.

Ce sel est un peu plus soluble dans l'eau froide que le chlorhydrate de dicyclohexylamine et il est très soluble dans l'eau bouillante. La dissolution ne s'effectue bien qu'en présence d'un excès d'acide chlorhydrique, car il subit une légère hydrolyse : Sa saveur est âcre et aromatique. Il est soluble dans l'alcool à froid et surtout à chaud ; il est aussi soluble dans le chloroforme et presque insoluble dans l'éther.

Comme pour le chlorhydrate de dicyclohexylamine, l'insolubilité relative de ce composé paraît s'opposer à la formation du chloroplatinate de cyclohexylaniline et on l'obtient toujours si on mélange une solution de chlorure de platine à une solution d'un sel de cyclohexylaniline.

Bromhydrate de cyclohexylaniline. $C^6H^5NHC^6H^{11}$, HBr.
— Obtenu par double décomposition entre le sesquisulfate de cyclohexylaniline et le bromure de baryum.

Analyse. — HBr o/o : calculé, 31,6 ; trouvé, 31,4.

Ce sel cristallise en fines aiguilles qui, vues au microscope, apparaissent constituées par des prismes quadratiques allongés, terminés par des pyramides quadrangulaires. Il fond à 184°. Sa saveur est âcre et aromatique. Il est assez soluble dans l'eau acidulée par l'acide bromhydrique, surtout à chaud. Il est soluble dans l'alcool, dans le chloroforme et peu soluble dans l'éther.

Iodhydrate de cyclohexylaniline. $C^6H^5NHC^6H^{11}$, HI.
Obtenu par double décomposition entre le sesquisulfate de cyclohexylaniline et l'iodure de baryum.

Analyse. — HI o/o : calculé, 42,2 ; trouvé, 42,5.

Ce sel cristallise en longues aiguilles incolores, qui brunissent peu à peu dans l'air sec. Il fond à 176° , en donnant un liquide brun. Il est assez soluble dans l'eau acidulée, froide ou chaude. Sa saveur est âcre. Il est soluble dans l'alcool, dans le chloroforme et peu soluble dans l'éther.

SULFATES DE CYCLOHEXYLANILINE. — *Sulfate neutre.* $2C^6H^5NHC^6H^{11}$, SO^4H^2 . J'ai préparé ce sel par évaporation à l'air des solutions alcooliques de sesquisulfate de cyclohexylaniline ne renfermant pas plus de 6 o/o de ce sel. Je l'ai obtenu aussi en ajoutant à des solutions alcooliques plus concentrées et chaudes dudit sesquisulfate le complément de cyclohexylaniline nécessaire pour la saturation ; il cristallise par refroidissement.

Analyse. — SO^4H^2 o/o : calculé, 21,9 ; trouvé 22,1.

Le sulfate neutre de cyclohexylaniline cristallise en fines aiguilles quadrangulaires terminées par un toit à deux faces, habituellement groupées en houppes. Ce sel fond à 188° . Il est décomposé par l'eau, mais il est soluble dans l'alcool et un peu soluble dans l'éther. Sa saveur est âcre et aromatique.

Sesquisulfate de cyclohexylaniline. $3C^6H^5NHC^6H^{11}$, $2SO^4H^2$. On prépare facilement ce sel, le plus important des trois sulfates de cyclohexylaniline, en traitant cette amine par la moitié de son poids d'acide sulfurique à 66° , étendu d'une quantité d'eau suffisante pour tout dissoudre au bain-marie. Par refroidissement, le sesquisulfate de cyclohexylaniline se dépose en masses cristallines mamelonnées.

Analyse. — SO^4H^2 o/o : calculé, 27,2 ; trouvé, 27,3. — Azote o/o : calculé, 5,83 ; trouvé, 5,81.

Le sesquisulfate de cyclohexylaniline cristallise sous forme de dodécaèdres rhomboïdaux, dérivés du prisme quadratique, inaltérables à l'air, même à 100° . Ce sel fond à 197° . Il

est soluble dans l'eau, froide ou chaude, mais subit l'hydrolyse qui se traduit par la mise en liberté de gouttelettes huileuses d'amine. Sa saveur est âcre et aromatique. Il est soluble dans l'alcool, qui en dissout environ 15 o/o à 78°. La solution alcoolique chaude le laisse déposer par refroidissement si elle est concentrée; les solutions alcooliques étendues fournissent par évaporation lente le sulfate neutre. Sa solubilité dans l'éther est à peu près nulle.

Bisulfate de cyclohexylaniline. $C^6H^5NHC^6H^{11}, SO^4H^2$. J'ai préparé ce sel en dissolvant au bain-marie du sesquisulfate de cyclohexylaniline dans 15 fois son poids d'acide sulfurique dilué au dixième. Par refroidissement, le bisulfate de cyclohexylaniline se dépose sous forme de cristaux groupés en rosettes.

Analyse. — SO^4H^2 o/o : calculé, 35,9; trouvé, 35,8.

Ce sel cristallise en lamelles allongées affectant la forme d'hexagones irréguliers. Chauffé, il fond à 132° et se décompose ensuite vers 170°, avec dégagement abondant d'anhydride sulfureux, en laissant un résidu noir visqueux; il n'est donc pas possible de le transformer ainsi en dérivé sulfoné, comme cela se produit vers 180° avec plusieurs phénylamines substituées (¹).

Nitrate de cyclohexylaniline. $C^6H^5NHC^6H^{11}, NO^3H$. Obtenu par double décomposition entre le sesquisulfate de cyclohexylaniline et le nitrate de baryum.

Analyse. — NO^3H o/o : calculé, 26,48; trouvé, 26,23.

Ce sel cristallise en aiguilles fines, assez solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool, très peu solubles dans l'éther.

Chauffé, il fond à 150°, prend une teinte verdâtre, puis violacée, et déflagre violemment. Les cristaux s'altèrent len-

(¹) L. VIGNON, *Bull. Soc. Ch.*, 1888, p. 210.

tement à l'air, en acquérant une teinte grisâtre et en dégageant des vapeurs nitreuses. Ces vapeurs nitreuses contribuent à la décomposition du nitrate. Celui-ci s'altère en effet beaucoup plus rapidement dans un flacon bien bouché que dans l'air : il prend une coloration bleue au bout de quelques heures et devient complètement noir en peu de jours ; il se forme en même temps des produits goudronneux.

Phosphate monobasique de cyclohexylaniline



J'ai obtenu ce sel en évaporant au bain-marie une solution de cyclohexylaniline dans un grand excès d'acide orthophosphorique. Le liquide sirupeux qui résulte de cette évaporation reste très longtemps sursaturé. Il finit cependant par déposer des cristaux que l'on dessèche sur une plaque en porcelaine poreuse, d'abord à l'air libre, puis dans un exsiccateur.

Analyse. — P^2O^5 o/o : calculé, 26,0 ; trouvé, 26,3.

Le phosphate monobasique de cyclohexylaniline forme des masses cristallines qui, vues au microscope, apparaissent constituées par des assemblages de lamelles carrées, fusibles à 175^0 .

Ce sel, peu soluble dans l'eau froide, hydrolysé par l'eau chaude, est soluble dans l'alcool.

Oxalate acide de cyclohexylaniline, $\text{C}^6\text{H}^5\text{NHC}^6\text{H}^{11}$, $\text{C}^2\text{O}^4\text{H}^2$. Obtenu par action directe de l'acide oxalique sur l'amine en solution alcoolique.

Analyse. — Azote o/o : calculé, 5,28 ; trouvé, 5,22.

Ce sel forme des aiguilles microscopiques incolores, confuses, fusibles à 186^0 . Il est un peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool chaud.

Picrate de cyclohexylaniline $\text{C}^6\text{H}^5\text{NHC}^6\text{H}^{11}$, $\text{C}^6\text{H}^2\text{OH}(\text{NO}^2)^3$. Obtenu par action directe de l'acide picrique sur la cyclohexylaniline.

Analyse. — Azote o/o : calculé, 13,9 ; trouvé, 13,7.

Ce sel cristallise en prismes jaunes, fusibles à 164°. Il est très peu soluble dans l'eau froide, hydrolysé par l'eau chaude et très soluble dans l'alcool chaud.

Action de l'acide isocyanique : phénylcyclohexylurée
 $\begin{matrix} \text{C}^6\text{H}^5 \\ \text{C}^6\text{H}^{11} \end{matrix} \rangle \text{NCONH}^2$. — L'action directe de l'acide isocyanique sur la cyclohexylaniline dissoute dans l'alcool ou dans l'éther, ne donne pas de bons résultats : on obtient un produit complexe qui contient surtout de l'acide cyanurique ; mais en faisant agir l'isocyanate de potassium sur le sesquisulfate de cyclohexylaniline, en solution alcoolique, on obtient la phénylcyclohexylurée dissymétrique.

Analyse. — Azote o/o : calculé, 12,84 ; trouvé, 12,67.

La phénylcyclohexylurée cristallise en aiguilles microscopiques formées par des assemblages de lamelles rectangulaires très allongées, fusibles à 221°. Elle est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Action des dérivés halogénés forméniques. — Cette action est tout à fait normale. En faisant agir, par exemple, le bromure d'éthyle sur la cyclohexylaniline, on obtient du bromhydrate d'éthylcyclohexylaniline qui, décomposé par la potasse, fournit l'amine tertiaire :



Analyse. — Azote o/o : calculé, 6,89 ; trouvé, 6,95.

Cette amine est un liquide oléagineux, légèrement jaunâtre, de densité 0,999, à 0°. Elle possède une odeur vireuse très faible et bout à 288°, sous 764 mm., et à 163°, sous

30 mm. Elle est insoluble dans l'eau, soluble dans les dissolvants organiques et dans les acides étendus.

Traitée par le mélange sulfonitrique qui sert à caractériser la cyclohexylaniline, elle donne une coloration bleue intense.

Un mélange de trois molécules de cyclohexylaniline et d'une molécule d'acide monochloracétique, chauffé à 110° pendant 16 heures, fournit une masse pâteuse presque insoluble dans l'eau, incristallisable dans les divers dissolvants, qui, traitée par une solution d'un sel de cuivre, donne une belle coloration violet pourpre. Malgré de nombreuses tentatives, je n'ai pas pu retirer d'acide phénylcyclohexylaminoacétique de ce produit.

2^o RÉACTIONS DE SUBSTITUTION.

Ces réactions se rapportent à la formation de dérivés amidés, suivant les trois méthodes générales : action sur l'amine d'acides dont les sels se déshydratent spontanément ; action des anhydrides d'acides, action des chlorures d'acides.

Action de l'acide azoteux : Phénylcyclohexylnitrosamine

$$\begin{array}{l} \text{C}^6\text{H}^5 \\ \diagup \\ \text{C}^6\text{H}^{11} \end{array} \text{NNO.} \text{ — L'action de l'acide azoteux naissant sur le}$$
 sesquisulfate de cyclohexylaniline en solution alcoolique maintenue à 0° , fournit la phénylcyclohexylnitrosamine.

Analyse. — Azote o/o : calculé, 13,73 ; trouvé, 13,51.

Ce composé cristallise en longues aiguilles légèrement jaunâtres, constituées par des prismes d'apparence quadratique, terminés par des pyramides surbaissées à faces quadrilatères. Il fond à 37° . Il est peu soluble dans l'eau et dans les alcools méthylique et éthylique, très soluble à froid dans le chloroforme et dans la ligroïne. Cette nitrosamine n'est pas réduite en solution alcoolique par la poudre de zinc et l'acide acétique cristallisable.

Action de l'anhydride acétique : Cyclohexylacétanilide

$$\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^5 \\ \text{C}^6\text{H}^{11} \end{array} \rangle \text{NCOCH}_3. \text{ — L'action d'un excès d'anhydride acétique}$$
 sur la cyclohexylaniline laisse, après distillation de l'acide acétique formé et de l'anhydride qui n'a pas réagi, une masse solide qui, par cristallisation dans l'éther bouillant, fournit la cyclohexylacétanilide.

Analyse. — Azote o/o : calculé, 6,45 ; trouvé, 6,42.

Ce composé forme de très petits cristaux brillants, incolores, qui, vus au microscope, ont l'aspect d'aiguilles aplaties, fusibles à 66°. Il est insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau chaude, très soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme.

Action de l'oxychlorure de carbone. — L'oxychlorure de carbone réagit rapidement sur la cyclohexylaniline, dissoute dans la benzine, avec production d'un précipité de chlorhydrate de cyclohexylaniline. Le liquide filtré, débarrassé de la benzine par distillation au bain-marie, donne un produit visqueux, incristallisable, qui, par distillation sous pression réduite à 30 mm. fournit de la cyclohexylaniline et se décompose au-dessous de 250°.

Action du chlorure de benzoyle : Phénylcyclohexylbenz-

$$\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^5 \\ \text{C}^6\text{H}^{11} \end{array} \rangle \text{NCOC}^6\text{H}_5. \text{ — Le chlorure de benzoyle, agissant}$$
amide
 sur la cyclohexylaniline, fournit une masse solide constituée par du chlorhydrate de l'amine et de la phénylcyclohexylbenzamide. En épuisant par l'éther, le chlorhydrate reste insoluble, tandis que l'amide passe en dissolution,

Analyse. — Azote o/o : calculé, 5,02 ; trouvé, 4,96.

La phénylcyclohexylbenzamide cristallise en prismes tri-

cliniques incolores. Elle fond à 102° et distille, en se décomposant un peu, à 243°, sous 20 mm. Elle est insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et la benzine. Elle ne donne pas de coloration orangée par le mélange sulfonitrique.

J'ai tenté sans succès la substitution directe d'éléments ou de groupes électropositifs à l'hydrogène imidique de la cyclohexylaniline ; les composés organomagnésiens, notamment, ne réagissent pas sur cette amine. Les sels de diazonium sont sans action sur la cyclohexylaniline. J'ai fait varier la nature des sels et les conditions de l'expérience sans obtenir la formation de dérivé diazoaminé ou de composé amino-azoïque.

3° RÉACTIONS DE DESTRUCTION ET RÉACTIONS D'OXYDATION.

Action de la chaleur. — Suivant les observations de MM. Sabatier et Senderens ⁽¹⁾, la chaleur décompose la cyclohexylaniline, au voisinage de son point d'ébullition, en diphenylamine et hydrogène. Il se produit en même temps des matières goudroneuses qui accélèrent cette décomposition.

Action de l'acide sulfurique concentré. — Comme sur la dicyclohexylamine, l'acide sulfurique, concentré ou fumant, agit au voisinage de sa température d'ébullition, sur la cyclohexylaniline, en la transformant presque intégralement en sulfate d'ammonium. Il se produit néanmoins une perte d'azote, trop grande pour que l'on puisse appliquer la méthode de Kjeldahl à l'analyse des dérivés de l'amine en question.

(1) SABATIER et SENDERENS. *Ann. Chim. Phys.*, 8^e série, t. IV, 1905, p. 380.

Action des oxydants. — La cyclohexylaniline se colore à la lumière, sous l'action de l'air, en donnant une matière brune qui se dissout dans l'amine et se sépare des cristaux de celle-ci sous forme d'une huile incristallisable.

Certains de ses sels se colorent au contact de l'air : le chlorhydrate devient gris-vert ; les sulfates sont peu altérables, mais prennent cependant à la longue une légère teinte chamois ; l'oxalate acide et le picrate paraissent inaltérables.

L'acide nitrique concentré agit énergiquement sur la cyclohexylaniline en dégageant des vapeurs rutilantes, en se colorant en jaune et en laissant un précipité d'abord jaunâtre, qui devient vert sale, puis brun. On obtient des phénomènes analogues si l'on essaie de nitrer ainsi les trois amides précédemment indiquées.

En présence d'acide sulfurique, cette action est plus nette. C'est ainsi qu'un mélange de 1 partie d'acide azotique avec 10 parties d'acide sulfurique et 9 parties d'eau constitue un réactif qui permet de caractériser la cyclohexylaniline par la belle coloration rouge orangé qu'il donne par une trace de cette amine.

J'ai constaté que cette coloration était due à la formation d'une matière rouge, résineuse, incristallisable, un peu soluble dans le chloroforme, accompagnée de deux corps, nettement cristallisés, donnant des solutions jaunes dans l'acide sulfurique étendu, qui, en raison de leur composition, paraissent être : un dérivé nitrosé mononitré de la cyclohexylaniline, jaune, fusible à 142° , et un dérivé nitrosé trinitré, brun, fusible à 151° .

Enfin, je rappelle d'autres réactions colorées de la cyclohexylaniline qui ont été indiquées par MM. Sabatier et Senderens lorsqu'ils publièrent la découverte de cette amine :

En solution dans l'acide chlorhydrique concentré, elle donne, par addition d'une goutte d'acide nitrique, une coloration bleue intense, qui passe au violet, puis au verdâtre.

En solution dans l'acide sulfurique dilué de son volume

d'eau, elle fournit, par une goutte d'acide chromique, une coloration pourpre, qui passe au brun-marron.

Elle donne, par une solution concentrée d'acide iodique, une magnifique teinte pourpre, assez persistante, qui passe au violet foncé.

L'étude qui précède montre que la dicyclohexylamine se comporte dans beaucoup de ses réactions comme une amine secondaire forménique, tandis que la cyclohexylaniline est plutôt une amine aromatique.

La dicyclohexylamine possède une grande aptitude à donner des composés d'addition, même avec des corps neutres tels que l'eau et l'alcool ; son hydrate est une base forte ; ses sels ne sont pas hydrolysables, plusieurs sont très solubles dans l'eau ; elle subit des substitutions régulières, sans altération de l'édifice moléculaire.

La cyclohexylaniline ne présente que peu d'aptitude à la formation de composés d'addition ; elle se comporte en présence de l'eau, comme une base très faible, faisant seulement virer au rouge vineux le tournesol rouge ; ses sels sont tous hydrolysables et peu solubles dans l'eau ; sa molécule est fragile vis-à-vis de certains réactifs, surtout des oxydants : le chlore et l'acide hypochloreux, par exemple, ne donnent pas de chloramine, mais produisent des colorations qui manifestent des réactions profondes et compliquées.

La grande richesse carbonée de ces amines leur imprime des caractères spéciaux qui, en général, ne sont pas favorables à l'isolement des dérivés : les deux amines paraissent absolument inertes vis-à-vis de nombreux réactifs, qui cependant agissent sur l'ammoniac et les autres amines, d'autrefois elles réagissent, mais en donnant des produits visqueux, incristallisables, non distillables sans décomposition, d'où l'on ne peut pas retirer de composés définis. Quelquefois cependant des propriétés physiques peuvent être favorables

à l'isolement de certains dérivés : c'est ainsi que l'hydrate de dicyclohexylamine est facile à isoler, parce qu'il est à la fois peu soluble dans l'eau et dans l'amine qui lui donnent naissance.

RECHERCHES SUR LES TERMES ÉLEVÉS DE LA SÉRIE GRASSE SATURÉE

par Albert GASCARD

(6-11-20)

Les termes élevés de la série grasse se rencontrent surtout dans les cires qui sont des mélanges de carbures, d'acides, d'alcools et de leurs éthers.

Les cires se trouvent à la surface d'un grand nombre de végétaux ; leur composition chimique, au moins pour la plupart d'entre elles, est encore mal connue ; quelques-unes seulement sont utilisées (cire de Carnauba, de canne à sucre, de raphia, de candelilla).

Quelques cires animales ont été mieux étudiées, celles d'abeilles, de Chine, de cochenilles, de gomme laque sont assez bien connues. Beaucoup d'insectes comme le puceron lanigère, qui doit son nom à des filaments de cire, produisent des matières de même nature, dont l'étude est peu avancée.

Le premier travail d'ensemble sur la composition chimique de la cire d'abeilles est celui de Brodie (1848).

Avant lui Félix Boudet et Boissenot ⁽¹⁾ (1827), constatèrent l'absence de glycérine dans la cire. John donna le nom de *cérine* à la partie soluble et celui de *myricine* à la partie insoluble, dans l'alcool bouillant. Chevreul avait observé la

(1) FÉLIX BOUDET et BOISSENOT, *Journ. de Ph. et de Ch.*, t. XIII, p. 38.

formation de palmitate de potassium sous l'action de la potasse mais il n'étudia pas la matière neutre.

Brodie montra que la *cérine* est un acide libre de formule $C^{27}H^{54}O^2$, qu'il appela *cérotique* et que la *myricine* est l'éther palmitique d'un alcool nouveau qu'il nomma *mélissique* et auquel il attribua la formule $C^{30}H^{62}O$. L'oxydation de cet alcool par la potasse, lui donna l'acide mélissique ⁽¹⁾.

Dans l'étude d'une autre cire, assez rare, connue en Europe sous le nom de « cire de Chine », Brodie rencontra le même acide cérotique combiné à l'alcool correspondant (*cérylique*). La cire de Chine est presque exclusivement du cérotate de céryle.

Le travail de Brodie est remarquable pour l'époque où il a été fait ⁽²⁾.

Depuis, de nombreuses recherches ont été entreprises sur les cires. Sans nous étendre sur cet historique, rappelons que les résultats de Brodie ont été complétés et discutés.

La *cérine* est un mélange de deux acides, l'un auquel on a conservé le nom de *cérotique*, l'autre signalé par Schalfew ⁽³⁾, a été reconnu par Nafzger ⁽⁴⁾ comme identique à l'acide mélissique, dont la formule serait $C^{30}H^{60}O^2$ ou $C^{34}H^{62}O^2$. Schwalb ⁽⁵⁾ a étudié les alcools de la cire d'abeilles, il préfère la formule $C^{31}H^{64}O$ pour l'alcool mélissique ; il signale la présence d'un autre alcool dont la formule serait $C^{27}H^{56}O$ ou $C^{26}H^{54}O$ l'alcool *cérylique* et de deux carbures identiques à l'heptacosane et à l'hentriacontane de Krafft, ce qui donne pour leurs formules $C^{27}H^{56}$ et $C^{34}H^{64}$.

L'oxydation de l'alcool mélissique lui donna un acide fondant à $89^{\circ}5-90^{\circ}$, de formule $C^{34}H^{62}O^2$.

(1) Le nom de *mélissique* a été conservé par les auteurs pour l'acide et celui de *myricique* a été adopté pour l'alcool.

(2) BRODIE, *Liebig's annalen der Chemie*, t. LXVII, p. 180 et *Ann. der Chem. u. Ph.*, LXXI, p. 145.

(3) SCHALFEJEW, *Bull. Soc. chim. Paris*, t. XXVI, p. 450, t. XXVII, p. 372.

(4) NAFZGER, *Liebig's ann. der Chemie*, t. 224, p. 225 à 258, 1884.

(5) SCHWALB, *Liebig's ann. der Chemie*, t. 235, p. 106.

Malgré cette opinion, les auteurs modernes attribuent à l'alcool myricique (mélissique de Brodie), la formule $C^{30}H^{62}O$.

On voit que cette formule est discutable ; celle de l'acide cérotique ne l'est pas moins. M. Marie ⁽¹⁾, hésite entre $C^{26}H^{52}O^2$ et $C^{25}H^{50}O^2$. Ce chimiste a montré que les deux alcools myricique et cérylique, de la cire d'abeilles, donnent par oxydation les acides mélissique et cérotique de cette même cire ; la formule de l'acide entraîne donc celle de l'alcool. Mais les acides cérotiques, de cire d'abeilles et de cire de Chine, sont-ils identiques ?

Les formules de ces corps ont été obtenues tout d'abord par l'analyse organique des alcools, des acides et de leurs dérivés ; on adoptait la formule qui correspondait le mieux aux nombres trouvés. Or, il est facile de voir qu'entre les formules $C^{30}H^{62}O$ et $C^{31}H^{64}O$ la différence des compositions centésimales est de 0,1 pour le carbone et de 0,004 pour l'hydrogène, nombres inférieurs aux erreurs d'expérience.

Les poids moléculaires ne peuvent être pris par les densités de vapeur, ni même par les procédés modernes tels que la cryoscopie. En effet, le naphthalène est à peu près le seul dissolvant utilisable ; or, avec des solutions à 5 pour 100, la différence entre les points de solidification n'est que de 0°02 pour les deux formules $C^{30}H^{62}O$ et $C^{31}H^{64}O$.

La mesure de l'indice de neutralisation des solutions alcooliques des acides a été essayée. Lewkowitsch ⁽²⁾ a trouvé pour le poids moléculaire de l'acide cérotique d'abeilles un nombre correspondant à la formule $C^{26}H^{52}O^2$ et Henriques ⁽³⁾ a obtenu le même résultat pour l'acide cérotique de cire de Chine.

Le titrage acidimétrique des acides palmitique et stéari-

⁽¹⁾ MARIE, *Recherches sur les acides cérotique et mélissique*. Th. Doct., Paris, 1895 (Gauthier-Villars).

⁽²⁾ LEWKOWITSCH, *Proc. chem. Soc.*, 1890-1892.

⁽³⁾ HENRIQUES, *D. ch. ges.*, t. XXX, 1897, p. 1415.

que, en solution alcoolique, donne des résultats rigoureux, il n'en est plus de même avec les acides cérotique et mélissique, leurs sels de potassium se dissocient très nettement en solution alcoolique chaude, et à froid les solubilités de l'acide et du sel alcalin sont presque nulles.

La très grande stabilité des éthers iodhydriques des alcools de cires nous a fait penser que le dosage de l'iode dans ces iodures permettrait d'établir leur formule. En effet les deux iodures $C^{30}H^{64}I$, et $C^{31}H^{63}I$, renferment pour cent 23,175 et 22,598 d'iode, la différence 0,577 est notablement supérieure aux erreurs d'analyse.

D'autre part, il est aisé de transformer les iodures alcooliques en carbures saturés et de les comparer aux carbures préparés par Krafft à l'aide d'une méthode qui ne laisse aucun doute sur leur formule. Un certain nombre de ces carbures n'ont pas encore été obtenus, on peut facilement les préparer.

Pour confirmer ces formules, nous avons pu, dans un cas, utiliser un autre procédé classique. Les méthodes précédentes nous ayant conduit, pour l'alcool de cire de gomme laque (laccérol) et pour l'alcool myricique, aux formules $C^{32}H^{66}O$ et $C^{31}H^{64}O$, nous avons remonté de l'alcool myricique à l'acide laccéroïque à l'aide du cyanure de myricyle et d'autre part, utilisant la méthode de Simonini ⁽¹⁾, nous avons transformé l'acide laccéroïque naturel en alcool myricique. Cette dernière méthode, peu connue, est fort intéressante et donne des rendements satisfaisants, elle consiste à traiter à chaud le sel d'argent sec $R-CO^2Ag$ par l'iode, il se produit de l'iodure d'argent et deux résidus $R-CO^2$, se combinent avec dégagement de CO^2 pour donner l'éther sel $R-CO^2R$, résultant de la combinaison de l'acide avec l'alcool renfermant un atome de carbone de moins.

M. Paterno ⁽²⁾ a obtenu un résultat semblable en faisant

⁽¹⁾ SIMONINI, *Mon. f. chem.*, t. XIII, p. 320-326.

⁽²⁾ PATERNO, *Gazz. chim. ital.*, t. 45 (1), p. 389, 1915.

agir la lumière sur l'acide butyrique additionné de benzo-phénone, celle-ci enlève l'hydrogène fonctionnel de l'acide pour donner la benzopinacone et du butyrate de propyle.

Le premier problème à résoudre est d'obtenir les différents alcools ou acides à l'état de pureté ; c'est le plus difficile. L'acide cérotique de Brodie était un mélange de deux acides, il en est de même de son alcool mélissique (P. F. 85⁰) qui est un mélange d'alcool myricique (P. F. 87⁰) et d'alcool cérylique (P. F. 80⁰). Tous ces corps s'entraînent avec la plus grande facilité. Marie a montré que pour obtenir les acides purs, il était indispensable de les débarrasser d'abord de toute trace de produits neutres, en épuisant leurs sels de calcium par le benzène bouillant.

Le même procédé permet d'enlever aux alcools toute trace d'acide par une saponification à l'aide de la potasse suivie d'une précipitation par le chlorure de calcium et traitement au benzène.

On obtient ainsi d'un côté les alcools et les carbures, de l'autre les acides ; il faut ensuite séparer ces corps les uns des autres, par des cristallisations fractionnées.

Pour les alcools myricique et cérylique, les cristallisations dans le benzène, à la température du laboratoire, nous ont donné des résultats variables avec cette température et toujours mauvais. Au contraire, en faisant la séparation des cristaux à 30⁰, nous avons obtenu un bon résultat.

Filtration à température constante. — Pour séparer les cristaux de leur eau mère, à température définie, ce qui revient à filtrer à température constante, c'est-à-dire sans évaporation du dissolvant, voici comment nous opérons. L'appareil filtrant se compose d'un entonnoir à décantation fixé dans le bouchon d'un matras à col très court. Un tampon de coton hydrophile, placé dans la douille de l'entonnoir, retient les cristaux. Pour éviter l'évaporation du dissolvant, un tube traversant le bouchon de l'entonnoir et celui

du matras relie les atmosphères de ces deux récipients, comme dans l'appareil à déplacement de Guibourt.

L'étuve, destinée à recevoir l'appareil filtrant, est un bain-marie d'alambic à distiller, la cucurbite remplie d'eau, chauffée au gaz, reçoit un régulateur de température. Au-dessus du bain-marie un autre semblable, renversé, double la hauteur de l'étuve dans laquelle les températures, en haut et en bas, diffèrent à peine d'un degré, comme nous l'avons vérifié. Une enveloppe en laine recouvre la moitié supérieure de cet assemblage.

Le fonctionnement est simple : l'entonnoir ayant été préalablement chauffé, par lavage au benzène chaud (si la cristallisation doit se faire en solution benzénique), on introduit la solution chaude et, les bouchons fixés, on place l'appareil dans l'étuve réglée. Au bout de 6 heures, on soulève légèrement la partie supérieure de l'étuve pour tourner le robinet de l'entonnoir, la filtration se produit sans refroidissement ; celle-ci terminée, on éteint.

Le lendemain on trouve des cristaux dans l'entonnoir et aussi dans le matras.

Les températures de fusion de ces deux groupes de cristaux sont d'autant plus différentes que le produit est plus impur ; elles se confondent s'il est pur.

POINTS DE FUSION. — La détermination des points de fusion doit être faite avec une grande rigueur et dans des conditions comparables, nous avons utilisé parallèlement la méthode classique par immersion dans l'eau (la plupart des corps étudiés fondent au-dessous de 100°) et le bloc de M. Maquenne ; ces deux procédés nous ont donné des résultats identiques, à condition de corriger la température dans le premier cas et de chauffer très lentement dans le second, nous renvoyons à notre thèse pour les détails ⁽¹⁾.

⁽¹⁾ *Recherches sur les termes élevés de la série grasse.* Thèse Faculté des sciences, Paris, juillet 1920 (Gauthier-Villars).

Quand il s'agit d'un corps pur, dont on possède une dizaine de grammes, le point de solidification est pris par immersion du thermomètre dans le produit fondu. Celui-ci étant contenu dans un tube à essai de 3 cm. de diamètre plongé dans l'eau chaude recouverte de quelques millimètres d'huile de vaseline, afin de supprimer le refroidissement par évaporation.

*
* *

CARBURES

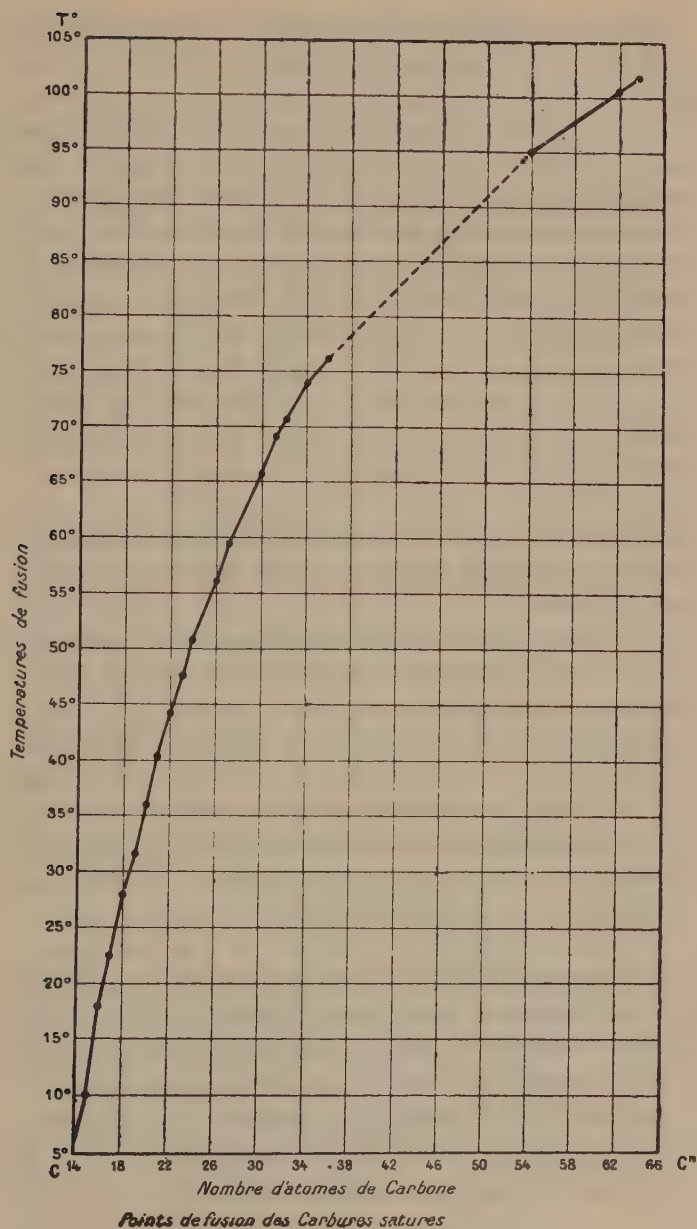
Nous avons eu l'occasion de préparer un certain nombre de carbures saturés en partant des iodures alcooliques, quelques-uns de ces carbures n'ont pas encore été obtenus, les autres l'ont été par des méthodes différentes, nous les passerons rapidement en revue, puis nous étudierons les alcools, les acides, les éthers.

PRÉPARATION DES CARBURES :

1^o *Carbures de même nombre d'atomes de carbone que l'iodure.* — L'iodure dissous à chaud dans l'alcool absolu, additionné ou non de benzène, est traité par l'amalgame de sodium, le carbure cristallise par refroidissement, il est purifié par des cristallisations dans le benzène pur ou additionné d'alcool.

2^o *Carbures à nombre double d'atomes de carbone.* — L'iodure en solution dans le xylène bouillant est traité par le sodium ou le potassium, l'ébullition est maintenue un grand nombre d'heures. Le produit de la réaction est repris par le benzène et filtré à chaud. Les cristaux de carbure se déposent par refroidissement ou par addition d'alcool.

Le sodium et le potassium se comportent différemment, le premier se divise, formant une sorte d'émulsion, le second



reste en une masse globuleuse fondue. Pour les termes les plus élevés, le potassium est préférable.

Propriétés des carbures. — Les carbures se distinguent par leur solubilité et leur point de fusion. La solubilité diminue à mesure que le poids moléculaire augmente, les premiers termes sont solubles dans l'alcool chaud, insolubles dans l'alcool froid. Les termes élevés ne se dissolvent pas dans l'alcool même chaud ; dans le benzène, ils sont tous solubles à chaud, les premiers termes seulement le sont à froid.

Les points de fusion s'élèvent régulièrement avec le poids moléculaire. Nous donnons la courbe reliant ces points de fusion.

Octadécane $C^{18}H^{38}$. — Ce carbure a été obtenu par Krafft⁽¹⁾ en réduisant l'acide stéarique par le phosphore et l'acide iodhydrique.

Nous avons préparé ce carbure par l'action de l'amalgame de sodium sur l'iodure d'octadécyle en solution dans l'alcool absolu.

L'alcool en se refroidissant laisse déposer quelques cristaux (P. F. 50^0 - 52^0), c'est le carbure double, l'hexatriacontane très impur, la liqueur alcoolique mère neutralisée, filtrée, est additionnée d'eau pour la ramener à 93^0 , un dépôt abondant se produit dont le point de fusion est 28^0 . Point de fusion trouvé par Krafft pour l'octadécane.

Hexacosane $C^{26}H^{54}$. — Nous l'avons obtenu en faisant agir, sur le sodium, un mélange d'iodure d'octyle normal et d'iodure d'octadécyle. On obtient trois carbures qu'il est facile de séparer. La solution benzénique, froide, filtrée, donne, par addition d'alcool, le carbure $C^{26}H^{54}$ fondant à

(1) F. KRAFFT, *Deutsch. chem. Gesellsch.*, 1882, p. 1703.

56°5. Il se présente en lamelles solubles à froid dans le benzène et, seulement à chaud, dans l'alcool.

Julius Petersen ⁽¹⁾ a obtenu ce même carbure (P. F. 56°6) en électrolysant le myristate de potassium.

Heptacosane $C^{27}H^{56}$. — Ce carbure a été trouvé dans la cire d'abeilles ⁽²⁾ à côté de l'hentriacontane par Schwalb.

F. Krafft ⁽³⁾ l'a préparé en réduisant par le phosphore et l'acide iodhydrique le chlorure $C^{27}H^{54}Cl^2$, obtenu en partant de la myristone $(C^{13}H^{27})^2CO$ provenant elle-même de la distillation sèche du myristate de baryum. L'heptacosane fond à 59°5.

Carbure correspondant à l'alcool cérylique : hydrure de céryle. — L'iodure de céryle (P. F. 59°), en solution dans l'alcool absolu, traité par l'amalgame de sodium, dépose par refroidissement des cristaux ; ceux-ci lavés à l'eau et desséchés sont dissous dans 50 parties de benzène chaud, qui, en refroidissant donne quelques cristaux fondant vers 93°. C'est le dicéryle impur. Le benzène filtré est additionné d'alcool à 95°, ce qui produit un précipité que l'on purifie par de nouvelles cristallisations dans 100 parties d'un mélange de 1 de benzène pour 2 d'alcool. Par refroidissement de belles lamelles se déposent, elles fondent à 59°5.

L'hydrure de céryle fond donc à la même température que l'heptacosane.

Le point de fusion de l'hydrure de céryle est sensiblement le même que celui de l'iodure, mais leurs propriétés sont différentes. La solubilité du carbure est moindre et il ne renferme pas d'iode, tandis que la présence de ce métalloïde est facile à constater dans la moindre trace de l'iodure.

⁽¹⁾ PETERSEN, *Z. F. Electrochem.*, t. XII, p. 141.

⁽²⁾ SCHWALB, *Ann. Chem.*, t. CCXXXV, p. 117 ; *Bull. Soc. chem.*, 1887, p. 583.

⁽³⁾ F. KRAFFT, *D. chem. Ges.*, t. XV, p. 1713.

Triacontane $C^{30}H^{62}$. — Nous avons obtenu ce carbure en partant de l'acide palmitique pur.

En effet, l'iode réagit sur le palmitate d'argent, suivant l'équation de Simonini, donnant de l'iodure d'argent, de l'anhydride carbonique et le palmitate de l'alcool immédiatement inférieur.

Ce palmitate de pentadécyle fournit par saponification l'alcool pentadécylique que l'on transforme en éther iodhydrique. Enfin ce dernier doublant son radical, sous l'action du sodium, produit le carbure cherché, qui se dépose par refroidissement du dissolvant. De nouvelles cristallisations dans le benzène le purifient.

Le triacontane ainsi obtenu se présente en écailles brillantes, fusibles à $65^{\circ}6$ - 66° peu solubles à froid et très solubles à chaud, dans le benzène, peu solubles dans l'alcool même chaud.

Un carbure de cette formule (point de solidification $65^{\circ}5$) a été isolé de diverses plantes ⁽¹⁾ et un autre (P. F. $66^{\circ}1$) des produits d'électrolyse du palmitate de potassium ⁽²⁾.

Hentriacontane $C^{34}H^{64}$. — L'iodure de myricyle (P. F. 69°) en solution dans l'alcool absolu chaud, additionné d'un dixième de benzène, est traité par l'amalgame de sodium; après 1 heure d'ébullition, on décante le liquide qui dépose immédiatement des lamelles hexagonales (liqueur alcaline). Les cristaux sont dissous dans le benzène, la solution opalescente (trace de soude) est filtrée et par refroidissement donne des cristaux en losange. Ce n'est pas le carbure cherché, mais un mélange de celui-ci et du carbure de formule double. Pour les séparer on dissout le mélange dans 700 fois son poids de benzène chaud, on refroidit, il se dépose des cris-

(1) MM. KLOBB, J. GARNIER et R. EHRWEIN, *Bull. Soc. Chim.*, 1910, p. 940.

(2) JULIUS PETERSEN, *Z. F. Electrochem.*, t. XII, p. 741.

taux du carbure $C^{62}H^{126}$ impur, le benzène filtré additionné de son volume d'alcool à 96° donne un précipité chatoyant qui se redissout par la chaleur et se dépose en refroidissant sous forme de lamelles losangiques de 120° très régulières. Ces lamelles examinées avec un grossissement de 480 diamètres, paraissent atteindre 3 cm. à 4 cm. de longueur ; elles ont donc environ 0 mm. 1. Leur point de fusion est 69° (bloc Maquenne).

Ce corps est le carbure $C^{34}H^{64}$, l'iodure de myricyle non transformé se trouve dans la benzine mère de la première cristallisation, d'où l'alcool le précipite.

Un carbure de même formule a été préparé par Kraft ⁽¹⁾ en partant de la palmitone $(C^{15}H^{31})^2CO$, qu'il a transformée en chlorure et celui-ci a été réduit par l'hydrogène (P. et HI à 240°); il lui attribue le point de fusion 68°1. M. Schwalb ⁽²⁾ a retiré de la cire d'abeilles, ce même carbure saturé normal ; il lui donne le point de fusion 66°5-67.

Dotriacontane $C^{32}H^{66}$. — Ce carbure a été préparé par Lebedew ⁽³⁾, Sorabji ⁽⁴⁾, et Krafft ⁽⁵⁾, avec l'iodure d'hexadécyle $C^{16}H^{33}I$. Il fond à 70°5.

Nous avons obtenu un carbure fondant au même point (70°5) en réduisant par l'amalgame de sodium l'éther iodhydrique du laccérol de la gomme laque.

Dans ce but, on fait agir l'amalgame sur l'iodure de laccéryle dissous dans un mélange à volume égaux de benzène et d'alcool, chauffé à reflux au bain-marie. L'opération est terminée au bout de quelques minutes.

Par refroidissement, l'iodure de sodium reste en solution,

⁽¹⁾ KRAFFT, *D. chem. Ges.*, t. XV, p. 1714.

⁽²⁾ SCHWALB, *Ann. Chim.*, t. CCXXXV, p. 117.

⁽³⁾ LEBEDEW, *Journal der Prussischen chemischen Gesellschaft*, t. XVI, (2), p. 299.

⁽⁴⁾ SORABJI, *Journal of the Chemical Society*, t. XLVII, p. 39.

⁽⁵⁾ KRAFFT, *Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XIX, 2, p. 219

des cristaux se déposent, ils sont souillés d'une trace du carbure de formule double; pour les séparer, il suffit de les traiter par le benzène froid qui ne dissout pas le carbure en C^{64} . Le benzène filtré donne, par addition de son volume d'alcool, un précipité de cristaux chatoyant, fondant à $70^{\circ}5$; de nouvelles cristallisations ne changent pas le point de fusion. C'est le carbure $C^{32}H^{66}$ *presque* insoluble dans l'alcool bouillant, peu soluble à froid, très soluble à chaud dans le benzène. Il se présente en lamelles losangiques dont les angles paraissent être 60° et 120° .

Les lamelles, qui se déposent par refroidissement de sa solution dans l'alcool absolu, contenant un peu de soude, ont la forme d'hexagones réguliers. Nous avons souvent constaté cette influence de la réaction alcaline du milieu.

Nous avons préparé ce même carbure en partant de l'acide palmitique. Celui-ci a été réduit par le procédé Bouveault et Blanc. L'alcool cétylique obtenu (P. F. 49^o) a été transformé en iodure (P. F. 23^o) et celui-ci en carbure ($C^{16}H^{33}$)² semblable au précédent.

Tétratriacontane $C^{34}H^{70}$. — Le stéarate d'argent donne par la méthode de Simonini l'alcool heptadécylique dont l'iodure traité par le sodium se transforme en carbure saturé $C^{34}H^{70}$.

Ce carbure se présente en écailles très brillantes (P. F. 73^o2).

J. Petersen a obtenu ce même carbure (P. F. 72^o9) par électrolyse du stéarate de potassium.

Hexatriacontane $C^{36}H^{74}$. — Nous avons préparé ce carbure en traitant l'iodure d'octadécyle par le sodium.

L'alcool octadécylique obtenu par réduction de l'acide stéarique a été transformé en éther iodhydrique (P. F. 33^o5) et celui-ci, chauffé avec du sodium, au sein du xylène à l'ébullition pendant 6 heures; le résultat de la réaction additionné

de benzène et d'alcool, neutralisé et filtré a donné par refroidissement des cristaux que l'on a purifiés par de nouvelles cristallisations dans le benzène. Ce sont des lamelles brillantes (P. F. 76°), très solubles à chaud et peu à froid dans le benzène, presque insolubles dans l'alcool.

Poids moléculaire trouvé par la cryoscopie dans le naphthalène : 508 (théorie : 506).

Ce carbure n'avait pas encore été obtenu.

Dicéryle ou Tétrapentacontane $C^{54}H^{110}$. — Nous l'avons préparé d'abord par l'action du sodium puis par l'action du potassium sur l'iodure de céryle, en solution dans le xylène. L'ébullition a été maintenue 20 heures ; dans les deux cas, on a obtenu un corps fondant à 95°, le rendement a été meilleur avec le potassium.

Hexacontane $C^{60}H^{122}$. — Ce carbure n'a pas été obtenu, pensons-nous : celui décrit par MM. C. Hell et C. Hægele ⁽¹⁾ répondrait à la formule $C^{62}H^{126}$.

Dimyricyle ou Dohexacontane $C^{62}H^{126}$. — Nous l'avons préparé par l'action prolongée du potassium sur l'iodure de myricyle en solution dans le xylène bouillant à 138°.

Il est insoluble dans l'alcool, soluble à chaud dans le benzène. Son point de fusion est à 100°5.

MM. Carl Hell et C. Hægele ⁽¹⁾ ont préparé ce carbure en partant de l'alcool de la cire de Carnauba.

Ils lui attribuaient la formule $C^{60}H^{122}$ puisqu'ils admettaient, pour l'alcool myricique, celle de $C^{30}H^{62}O$.

Dilaccéryle ou Tétrahexacontane $C^{64}H^{130}$. — Par l'action du potassium sur l'iodure de laccéryle en solution dans le xylène on obtient des cristaux insolubles dans le benzène à

⁽¹⁾ *Berichte*, t. I, 1889, p. 502.

froid et fondant à 102° ; cinq nouvelles cristallisations dans le benzène ne modifient pas le point de fusion ; c'est le carbure saturé cherché, il est insoluble dans l'éther et l'alcool, soluble dans le chloroforme à chaud. Les cristaux se présentent en lamelles échelonnées comme les octaèdres de silicium.

Ce corps représente le terme le plus élevé, que l'on connaisse, dans la série des carbures saturés.

*
* *

ALCOOLS

Les alcools dont il sera question peuvent être rangés en deux groupes :

1^o Les alcools qui ont été préparés avec les acides palmique et stéarique pour obtenir des carbures de comparaison :

Alcool pentadécylique ou Pentadécanol.	. .	$C^{15}H^{32}O$
« hexadécylique ou Hexadécanol . .	. .	$C^{16}H^{34}O$
« heptadécylique ou Heptadécanol . .	. .	$C^{17}H^{36}O$
« octadécylique ou Octadécanol. . .	. .	$C^{18}H^{38}O$

2^o Les alcools de cires qui ont fait particulièrement l'objet de nos recherches et qui constituent les termes les plus élevés, actuellement connus de cette série.

Alcool cérylique ou Heptacosanol . .	$C^{27}H^{56}O$
« myricique ou Hentriacontanol .	$C^{34}H^{64}O$
« laccérolique ou Dotriacontanol.	$C^{32}H^{66}O$

Alcool pentadécylique $C^{15}H^{32}O$. — Alcool déjà obtenu par Simonini, nous l'avons préparé par sa méthode. Il se présente en lamelles fondant à 44° .

Alcool hexadécylique (alcool cétylique ou éthalique). Alcool retiré du blanc de baleine par Chevreul ⁽¹⁾. Heintz ⁽²⁾ qui l'a étudié a reconnu que cet alcool renfermait un homologue supérieur, l'alcool octadécylique. Il se fonde sur ce fait que, grâce à sa méthode de séparation des acides gras, par précipitation fractionnée à l'acétate de baryte, il a pu séparer de l'acide éthalique, de Dumas et Stas, les deux acides palmitique et stéarique.

Krafft ⁽³⁾ a repris l'étude de cet alcool retiré du blanc de baleine et il a montré qu'il renfermait 4 à 5 pour 100 d'alcool octadécylique. Pour cela il transforme l'alcool en éther acétique et sépare les deux acétates par distillation fractionnée dans le vide.

Nous avons essayé la préparation d'une assez grande quantité d'éthal par la méthode de Krafft, l'alcool obtenu n'était pas aussi bien cristallisé que celui que nous a donné la méthode de MM. Bouveault et Blanc, appliquée à l'acide palmitique pur. La raison est peut-être dans ce fait que nous n'avons pas pu pousser le vide aussi loin que le faisait Krafft.

L'alcool cétylique se présente en belles lamelles (P. F. 49°).

Alcool heptadécylique $C^{17}H^{36}O$. — L'alcool heptadécylique n'a pas encore été obtenu, pensons-nous. Pour le préparer, nous avons saponifié son éther stéarique obtenu par la méthode de Simonini. Le stéarate d'heptadécyle se présente en lamelles cristallines fondant à 64°7; on le saponifie par une solution alcoolique de potasse (alcool à 96°200; KOH, 10; produit, 30 g.; ébullition, 6 heures). On précipite dans un excès de $CaCl^2$. Le savon calcaire lavé, desséché, est épuisé

⁽¹⁾ CHEVREUL, *Recherches sur les corps gras*, 1823, p. 171.

⁽²⁾ HEINTZ, *Poggend. Ann.*, t. LXXXIV, p. 232; t. LXXXVII, p. 553.

⁽³⁾ KRAFFT. *D. chem. Ges.*, t. XVII, p. 627.

par l'éther. Celui-ci, par distillation, abandonne un résidu que l'on reprend par l'alcool fort, puis on ajoute de l'eau pour le ramener à 65°.

L'alcool heptadécylique se présente en écailles nacrées fondant à 54°, solubles à froid dans l'éther et dans l'alcool absolu, insolubles à froid dans l'alcool à 65°, qui les dissout à chaud, ce qui permet une purification.

Alcool octadécylique.— Il existe en petite quantité dans le blanc de baleine (Krafft) à l'état d'éther, il a été retiré de cette cire par distillation, fractionnée dans le vide, de l'acétate d'éthyl.

Krafft l'a encore préparé en réduisant l'aldéhyde stéarique. Nous l'avons obtenu par la méthode de Bouveault et Blanc ⁽¹⁾ appliquée à l'acide stéarique. Il se dépose de l'éther en lamelles fondant à 58°5.

L'obtention de ces quatre alcools avec les acides palmitique et stéarique ne nous a donné aucune peine, il n'en a pas été de même des alcools du second groupe (cérylique, myricique et laccérolique) qui nous ont retenu fort longtemps.

Alcool cérylique.— Brodie ⁽²⁾ a retiré de la cire d'abeilles l'acide cérotique auquel il attribuait la formule $C^{27}H^{54}O^2$ (P. F. 78°) et de la cire de Chine, ce même acide combiné à l'alcool correspondant $C^{27}H^{56}O$, l'alcool cérylique (P. F. 79°).

Depuis cet alcool a été rencontré dans différents produits ⁽³⁾, en particulier dans la cire d'abeilles où il accompagne l'alcool myricique et dans la cire de gomme laque.

(1) BOUVEAULT et BLANC, *Comptes Rendus, Ac. Sc.*, t. CXXXVII, p. 60.

(2) BRODIE, *Liebig's Annalen der Chem.*, t. 67, 1848, p. 180.

(3) D'après Beilstein : A l'état d'éthers dans la cire d'opium (HESSE, *Ber.*, t. III, p. 637), dans le suint de mouton (BUISINE, *Bull. Soc. Chim.*, t. XLII, p. 201 ; dans le lin (CROSS BEVAU, *Ibid.*, t. LVII, p. 189).

La valeur des poids moléculaires de ces deux corps (alcool cérylique et acide cérotique) a été discutée.

Nous avons préparé l'alcool cérylique par saponification de la cire de Chine.

Saponification de la cire de Chine.— On chauffe à reflux 24 g. de cire de Chine purifiée, fondant à 84°, avec 60 cc. d'alcool contenant 12 pour 100 de KOH ⁽¹⁾ et 60 cc. de benzène; au bout de quelques minutes d'ébullition le liquide est homogène, on chauffe pendant 3 heures, on ajoute 1 l. d'alcool à 95° et dans le liquide bouillant une solution alcoolique de CaCl². Après quelques minutes d'ébullition, on filtre à chaud. Le cérotate de calcium reste sur le filtre.

Par refroidissement l'alcool cérylique cristallise; on agite ces cristaux avec un excès d'eau, essore puis dessèche. Le produit pèse 11 g., dissous dans le benzène chaud, il donne une solution troublée par la présence d'un peu de sel de calcium, que l'on élimine par filtration à chaud. L'alcool cérylique cristallise par refroidissement (P. F. 79°). De nouvelles cristallisations l'amènent au point de fusion 79°5-80°. Il est en lamelles losangiques, très peu soluble dans l'alcool froid, assez soluble à chaud; un peu soluble dans le benzène à froid, beaucoup plus à chaud. Sa solubilité dans les dissolvants est moindre que celle des alcools précédents, elle est plus grande que celle des alcools myricique et laccérolique.

Pour déterminer son poids moléculaire, nous l'avons transformé en éther iodhydrique dans lequel le dosage de l'iode a donné 24,98 et 25,07 (moyenne 25 pour 100).

Dans les fleurs de *Tagetes Glaudulifera (argentini)* (Hesse, *Ann.*, 276, p. 87), dans la graisse de laine (Darmstadter Lifschutz, *Ber.*, t. XXIX, p. 2898, et XXXI, pp. 99 et 102)

Un alcool de même formule, C²⁷H⁵⁶O fondant à 76° se trouve d'après Sturcke (*Ann.*, t. 223, p. 293) dans la cire de Carnauba.

(1) Si l'on emploie la soude, le sel est gélatineux, beaucoup moins soluble dans l'alcool chaud que le sel de potassium.

	Pour les iodures		
	$C^{25}H^{51}I.$	$C^{26}H^{53}I.$	$C^{27}H^{55}I$
La quantité d'iode calculée est . .	26,569	25,813	25,098

C'est donc la formule C^{27} qui paraît la plus vraisemblable.

L'iodure de céryle transformé en carbure saturé par l'amalgame de sodium donne un carbure fondant à $59^{\circ}5$. Or, $59^{\circ}5$ est précisément le point de fusion trouvé par Krafft pour un carbure dont la formule ne saurait être autre que $C^{27}H^{56}$, tandis que le carbure $C^{26}H^{54}$ fond à $56^{\circ}5$. Ces deux observations concordent donc avec la formule $C^{27}H^{56}O$, celle de Brodie.

Alcool myricique $C^{31}H^{64}O$. — L'alcool myricique a été découvert par Brodie dans la cire d'abeilles. Il l'obtint par saponification de la myricine et purification par cristallisations dans l'éther. Il lui attribuait la formule $C^{30}H^{62}O$ et le point de fusion 85° .

Schwalb préfère $C^{31}H^{64}O$. Story-Maskelyne ⁽¹⁾ d'une part et Von Pieverling ⁽²⁾ de l'autre, étudiant la cire de Carnauba, y constatèrent la présence d'alcool myricique. En 1888 MM. Benedikt et Ulzer ⁽³⁾ rencontrèrent ce même alcool dans la cire de gomme laque. M. F. B. Power et A. H. Salway ⁽⁴⁾ l'ont trouvé parmi les principes immédiats du trèfle incarnat. Ils lui donnent la formule $C^{31}H^{64}O$ comme Schwalb.

Nous avons vérifié la présence de l'alcool myricique dans la cire de carnauba et dans la partie de la cire de gomme laque soluble dans l'alcool chaud.

⁽¹⁾ STORY-MASKELYNE, *Journ. Chem. Soc. London*, 2, t. VII, p. 87, *Bull. Soc. chim.*, t. XII, p. 382, (1869).

⁽²⁾ L. VON PIEVERLING, *Liebig's Ann. Chem.*, t. 183, p. 344; *Bull. Soc. chim.*, t. XXVIII, p. 177 (1877).

⁽³⁾ BENEDIKT et ULZER, *Monatshefte*, 1888, p. 579.

⁽⁴⁾ F.-B. POWER et A.-H. SALWAY, *Chemical Society*, 3 fév. 1910; *The Pharm. J. an Pharmacist*, 1910, p. 183.

Préparation de l'alcool myricique. — L'alcool myricique se trouvant dans la cire d'abeilles à l'état d'éther palmitique, la *myricine*, insoluble dans l'alcool, il semblerait logique de préparer d'abord, à l'état de pureté, cette myricine et de la saponifier. Pratiquement, la myricine est encore plus difficile à purifier que l'alcool myricique, séparé par une saponification globale.

Cette saponification peut être faite de différentes manières. L'action d'une solution alcoolique chaude de potasse est le moyen classique; la myricine étant insoluble dans l'alcool il faut prolonger l'ébullition; l'addition d'une faible quantité de benzène abrège beaucoup l'opération. M. Alexandre Leys ⁽¹⁾ a eu, comme nous, l'idée d'ajouter du benzène à la solution alcoolique de potasse, pour abréger la durée de la saponification, mais il est allé plus loin, il prend une forte proportion de benzène et, la saponification terminée, il l'utilise pour séparer les produits neutres, il lui suffit pour cela d'ajouter de l'eau; celle-ci, en diminuant le titre de l'alcool, l'oblige à se séparer du benzène; les sels de potasse suivent l'alcool, tandis que les produits neutres restent dans le benzène qui surnage.

Nous avons appliqué cette méthode à la saponification de plusieurs kilogrammes de cire d'abeilles; elle est très expéditive pour l'obtention des produits neutres. Voici le détail d'une opération.

Saponification de la cire. — Dans un ballon de 4 l. à 5 l. surmonté d'un réfrigérant à reflux et chauffé à la vapeur ou électriquement, pour éviter l'incendie que pourrait produire la rupture du ballon, on introduit :

250 g. de cire d'abeilles; 625 cc. d'alcool à 95° ⁽²⁾ contenant 6 pour 100 de KOH; 1250 cc. de benzène. Après 10 à

⁽¹⁾ Alexandre LEYS, *J. Pharm. et Chim.*, 1912, t. V, p. 577.

⁽²⁾ M. LEYS emploie l'alcool absolu, ce n'est pas nécessaire.

15 minutes d'ébullition, la cire est dissoute, le liquide homogène, la saponification terminée; néanmoins l'ébullition est maintenue pendant 1 heure environ.

On ajoute alors 1250 cc. d'eau distillée chauffée vers 70° en agitant fortement, puis on laisse reposer tout en continuant de chauffer légèrement. Le liquide, troublé par l'addition d'eau, se divise bientôt en deux couches. Quand la couche supérieure est bien limpide et la ligne de séparation nette, on siphonne à la trompe la couche inférieure. On ajoute une nouvelle quantité d'eau chaude, agite et décante après séparation. Le benzène ainsi lavé est desséché par ébullition sur du CaCl^2 sec, puis filtré.

Séparation des alcools des autres produits neutres. — Le benzène chaud tient en solution les alcools myricique et cérylique, les carbures, la matière colorante et une petite quantité de sel organique de calcium insoluble dans le benzène pur, mais soluble dans la solution des produits neutres précédents. Le mélange de ces corps, obtenu par évaporation du benzène, fond à 72°.

Pour séparer les alcools des carbures et de la matière colorante, on peut utiliser leur faible solubilité dans le benzène froid. On prend un poids de solution tel qu'il renferme par exemple 100 g. de produits neutres et l'on ajoute une quantité de benzène chaud nécessaire pour faire 3 l. Par refroidissement il se dépose une masse cristalline jaune, que l'on recueille sur un filtre (17°-18°) et lave avec 1 l. 5 de benzène. Le benzène retient en solution 47 g. d'un produit très jaune fondant vers 60°, tandis que les cristaux lavés sont presque complètement décolorés et fondent vers 84°. Une seconde cristallisation suivie de lavage, avec des quantités de benzène moitié moindres enlève encore 7 g. d'un produit à peine teinté de jaune, fondant vers 70°. Les cristaux lavés sont bien blancs. Leur point de fusion est 85° environ.

Les cristaux ne renferment plus de matière colorante, ni

de carbures. Ils sont formés par le mélange des alcools myricique et cérylique souillés d'une petite quantité de sel de calcium. Ils représentent 45 pour 100 environ des produits neutres de la cire.

Séparation des alcools myricique et cérylique. — Nous avons essayé bien des moyens pour séparer ces deux alcools : distillation dans le vide, cristallisations dans des dissolvants divers, des alcools ou de leurs éthers.

Ce sont les cristallisations fractionnées dans le benzène qui nous ont donné le meilleur résultat ; elles sont applicables au produit obtenu précédemment, renfermant encore une trace de sel de calcium qui sera éliminé au cours de ces cristallisations, et elles dispensent de la décoloration au noir animal. La proportion de 4 g. de produit pour 100 cc. de benzène et la température de 30°, pour la séparation des cristaux, sont les conditions qui donnent les meilleurs résultats.

Afin d'obtenir une filtration à température fixe, sans refroidissement du dissolvant, nous opérons dans l'appareil décrit précédemment.

Nous donnons dans notre thèse, le détail des cristallisations fractionnées conduisant à un corps fondant à 87°. On a obtenu ainsi avec 1 kg. de cire d'abeilles :

grammes	degrés
19,5 de cristaux fondant à 87°	,
14	» 86-87,
18	» 85-86,
27	» 84-85,
43	» 83-84.
22	» 82-83,
17	» 81-82,

soit :

33 g. 5 fondant au-dessus de 86°.

105 g. 5 » de 81° à 86°

et le reste :

80 g. environ, fondant au-dessous de 81°

Il y a lieu d'insister sur la présence de traces de sel de calcium qui modifie le point de fusion en l'élevant et l'étalant. Ce sel de calcium est d'abord en solution dans le benzène chaud chargé d'autres principes et traverse les filtres de papier. Puis il devient de moins en moins soluble, à mesure que les cristallisations se multiplient, de telle sorte qu'on obtient alors des solutions benzéniques qui ne sont pas absolument limpides.

La présence d'une trace d'un sel organique de calcium dans un produit fondant à $85^{\circ}9$ — $86^{\circ}1$ le fait fondre à $86^{\circ}5$ - 88° . Ajoutons que l'on arrive très bien, par l'expérience, à reconnaître la présence de cette impureté, rien qu'à la façon dont se fait la fusion.

L'aspect du produit varie : pour les points de fusion 82° - 83° la masse des cristaux est d'un blanc mat, à 85° la surface devient brillante, pour 86° elle est très brillante, présente l'aspect de la soie se pulvérise sous le doigt. Enfin, quand on atteint le terme de la purification, les cristaux sont pulvérulents, moins soyeux que précédemment, en losanges de 120° .

La forme en losanges s'observe au microscope dès le point de fusion 85° ; elle est alors difficile à voir. Tout d'abord les cristaux paraissent en grandes aiguilles flexueuses, mal définies, puis les aiguilles deviennent plus courtes et se groupent souvent autour d'une ligne courbe; elles sont alors formées de lamelles losangiques; il suffit pour s'en rendre compte de laisser évaporer le benzène de la préparation microscopique; à sec on distingue bien ces losanges dont la forme paraît s'évanouir si l'on mouille de benzène les cristaux. C'est que les indices de réfraction du benzène et des cristaux sont voisins. Quand la purification s'achève, les lamelles losangiques sont plus grandes, entières et se distinguent, même dans le benzène; en même temps que ces lamelles tendent à s'isoler, elles cessent d'adhérer au réci-

pient où se fait la cristallisation. Ainsi les caractères de pureté sont :

1° Aspect pulvérulent des cristaux, sans que la cristallisation ait été troublée ;

2° Absence d'adhérence des cristaux au récipient ;

3° Aspect moins brillant que dans les cristallisations précédentes ; l'aspect très brillant indique que l'on approche du terme de la purification ;

4° Fusion et solidification rapides se produisant à la même température et donnant un liquide très limpide ;

5° Les cristaux au microscope, se présentent en losanges 120°, isolés.

Propriétés de l'alcool myricique. — L'alcool myricique, retiré de la cire d'abeilles, se présente en poudre cristalline blanche, brillante, formée de lamelles losangiques visibles au microscope. La petite diagonale divise ces losanges en deux triangles équilatéraux ; leurs angles sont donc 60°, 120°. La solubilité dans l'alcool, l'éther, le benzène le chloroforme est très faible à froid, très grande à chaud, surtout pour le benzène et le chloroforme.

Le produit ressemble absolument à l'alcool, retiré de la cire de gomme laque, que nous étudierons plus loin, sous le nom de *laccérol*, il en diffère par le point de fusion qui est de 2° plus bas (87° et 89° au bloc Maquenne).

Les éthers acétiques fondent à 72°5 et 74°5.

Ces deux alcools sont-ils bien deux espèces chimiques différentes ? Pour l'établir, nous avons multiplié les expériences.

Le laccérol se trouve, dans la cire de gomme laque, éthérifié par son acide (laccéroïque), le laccéroate de laccéryle est insoluble dans l'alcool bouillant, ce qui permet de le purifier, il fond à 94°.

Nous avons donc essayé de préparer le composé correspondant avec l'alcool myricique. Pour cela, une partie d'alcool

est oxydée et transformée en acide comme il est dit plus loin, l'alcool fondu avec son acide est éthérifié par un courant de gaz HCl. Le produit lavé à l'eau, desséché, cristallisé dans le benzène, est épuisé par l'alcool bouillant, dans un appareil Dupré. Le point de fusion est $90^{\circ}5$ et ne s'élève pas, malgré les purifications employées (cristallisations dans le benzène pour renouveler les surfaces entre deux épaissements par l'alcool) (1).

Le laccéroate de laccéryle étant insoluble dans l'acide acétique chaud, on a essayé aussi l'action de cet acide. Le point de fusion, après traitement par l'acide acétique bouillant et une nouvelle cristallisation dans le benzène, reste toujours à $90^{\circ}5$.

Dans ces purifications, nous avons constaté que la solubilité de l'éther myricyl-mélissique dans l'acide acétique chaud est plus grande que celle du produit de la laque et que sa solubilité dans l'alcool bouillant n'est pas nulle.

Dans une seconde expérience, nous avons combiné l'alcool myricique avec l'acide laccéroïque ; l'éther obtenu fondait à $92^{\circ}5$ tandis que l'éther laccéryl-laccéroïque fond à 94° . Les purifications prolongées n'ont pas permis d'élever le point de fusion au-dessus de $92^{\circ}5$.

Enfin, l'acide obtenu par oxydation fond à 90° pour l'alcool myricique, tandis qu'il fond à 95° pour le laccérol. 90° est le point de fusion trouvé par M. Marie pour l'acide mélissique. La différence est de 5° entre les points de fusion des acides, alors qu'elle n'est que de 2° entre ceux des alcools. Cela s'explique parce que les températures de fusion des alcools s'élèvent régulièrement avec les poids moléculaires, tandis que, pour les acides, les points de fusion sont oscillants, ceux des acides de formule C^{2n} étant plus élevés que ceux de formule C^{2n+1} . Or, nous verrons que l'alcool myricique appartient à cette dernière catégorie, sa formule étant $C^{34}H^{64}O$.

(1) 90° est aussi le point de fusion de l'acide mélissique, mais celui-ci est soluble dans l'alcool chaud.

Nous avons encore essayé la distillation dans le vide pour purifier l'alcool myricique.

L'opération était faite dans un ballon dont le tube latéral était soudé sur le col très près de la sphère. On chauffait dans un bain métallique, le vide était fait par une pompe de M. Moulin, la pression descendait au-dessous de 1 mm. de mercure. On laissait une rentrée d'air très faible dans le liquide, la température montait rapidement à 260° où la distillation se faisait bien. On arrêtait l'opération quand il ne restait plus dans le ballon que le dixième environ du produit. On a fait sur ce résidu les transformations précédentes, les points de fusion trouvés furent encore 90°5 et 92°5 et non pas 94°.

Ces recherches montrent non seulement que l'alcool myricique est différent du laccérol de la gomme laque, mais que la cire d'abeilles ne contient pas ce dernier alcool.

Toutes ces expériences ont été poursuivies d'une part sur un échantillon de cire d'abeilles que M. Lecoinge, professeur honoraire de l'École normale d'Évreux et vice-président de la Société d'Apiculture « *L'Abeille normande* », avait recueilli à notre intention dans une ruche à panier, et d'autre part sur de la cire d'opercules récoltée par M. Lecœur, apiculteur à Bihorel.

Formule de l'alcool myricique. — Ce qui précède montre que l'alcool myricique retiré de la cire d'abeilles est différent du laccérol de la cire de gomme laque. Ce dernier répond à la formule $C^{32}H^{66}O$. L'alcool myricique répond-il à la formule $C^{30}H^{62}O$ que lui a donné Brodie ou à la formule $C^{34}H^{64}O$ comme le pensait Schwalb ?

Pour trancher cette question nous avons :

1° Préparé l'éther iohydrique de cet alcool et dosé l'iode dans cet iodure ;

2° Transformé cet iodure en carbure saturé correspondant et comparé celui-ci aux carbures connus ;

3° Avec ce même iodure et le cyanure de potassium préparé le cyanure de myricyle, puis saponifié ce nitrile et comparé l'acide obtenu à l'acide laccéroïque ;

4° Avec le laccéroate d'argent préparé l'alcool en C³⁴ par la méthode de Simonini et comparé cet alcool à l'alcool myricique.

1° *Iodure de myricyle*. — La proportion d'iode a été trouvée égale 22,595 moyenne de trois dosages. Or, dans l'iodure de l'alcool en C³⁴, elle doit être 22,597, tandis qu'elle serait 23,175 pour C³⁰ et 22,048 pour C³².

2° *Carbure saturé correspondant à l'alcool myricique*. — Le carbure obtenu par hydrogénation de l'iodure de myricyle fond à 69°. Le carbure saturé en C³⁰ fond à 66° ; en C³¹ fond à 68°1 ; en C³² fond à 70°5. Ce carbure en C³⁴ a été obtenu par Krafft en partant de la palmitone (C¹⁵H³⁴)²CO, ce qui ne laisse aucun doute sur sa formule.

3° *Préparation de l'acide renfermant un atome de carbone de plus*. — Le cyanure de myricyle, hydraté péniblement, a donné naissance à un acide impur qui fondait vers 90°. Pour purifier cet acide, on l'a combiné avec le laccérol, l'éther purifié fondait rigoureusement au même point que celui de l'éther naturel, pris comparativement sur le bloc Maquenne, 94°5. Il y a donc lieu d'admettre que l'acide, dont le cyanure de myricyle est le nitrile, est identique à l'acide laccéroïque en C³², par conséquent que la formule de l'alcool myricique est en C³¹. Il est vrai que l'acide, mis en liberté par la saponification de cet éther, ne fondait qu'à 93°5 au lieu de 95° ; nous n'avons pas pu élever davantage son point de fusion, nous opérions sur une faible quantité, ce qui rendait la purification plus difficile ; d'ailleurs, l'acide obtenu ne cristallisait pas en losanges, ce qui indique qu'il n'était pas encore pur.

4^o *Préparation de l'alcool en C³¹ en partant de l'acide laccéroïque.* — Le laccéroate d'argent traité par l'iode suivant la méthode de Simonini, doit donner l'éther laccéroïque de l'alcool C³¹H⁶⁴O.

Le corps neutre qu'on obtient en réalisant cette expérience est soluble dans le benzène chaud, insoluble dans l'alcool bouillant et après purification fond à 92^o5. C'est exactement le point de fusion de l'éther résultant de la combinaison de l'acide laccéroïque avec l'alcool myricique. La saponification de ce corps a donné un alcool fondant à 87^o5.

Les expériences précédentes permettent, pensons-nous, d'attribuer à l'alcool myricique la formule C³¹H⁶⁴O. Il y a lieu de rappeler que Schwalb a retiré de la cire d'abeilles le carbure C³¹H⁶⁴ et qu'il supposait l'alcool myricique en C³¹. MM. Power et Salway lui donnent cette même formule, mais la grande majorité des auteurs conservent encore la formule de Brodie en C³⁰.

LACCÉROL C³²H⁶⁶O. — *Alcool laccérolique.* — L'éther résultant de la combinaison de cet alcool avec l'acide correspondant (laccéroïque) constitue un des principes immédiats que nous avons extraits de la gomme laque des Indes. Insoluble dans l'alcool bouillant, très soluble dans le benzène chaud, il s'en sépare par refroidissement ; il fond à 94^o et donne par saponification le laccérol.

Préparation du laccérol. — 50 g. de l'éther fondant à 94^o, 20 g. de potasse et 1 l. d'alcool à 95^o sont chauffés au bain-marie dans un ballon de 4 l., muni d'un réfrigérant à reflux. Après 10 heures d'ébullition, on ajoute 2 l. d'alcool et dans le liquide bouillant on verse, en trois fois, une trentaine de grammes de CaCl² en solution dans l'alcool, on maintient l'ébullition pendant 2 ou 3 heures et l'on filtre à chaud. Le laccérol passe en solution dans l'alcool éthylique chaud, le laccéroate de calcium reste sur le filtre.

Par refroidissement, l'alcool filtré dépose des cristaux gélatineux qui se prendraient en une masse cornée par desiccations ; on évite cet inconvénient en les délayant dans un excès d'eau ; le précipité obtenu, recueilli sur un filtre, lavé, essoré entre des plaques de plâtre, est desséché dans le vide sur l'acide sulfurique.

La masse desséchée est poreuse, on la dissout dans le benzène à chaud, on décolore par ébullition sur le noir animal et l'on filtre à chaud. Le benzène abandonne en refroidissant des cristaux blancs nacrés très brillants, fondant à 89° (bloc Maquenne, ou température corrigée). Plusieurs cristallisations ne modifient pas le point de fusion.

Le microscope permet de reconnaître dans ces cristaux des lamelles losangiques aux angles 60° , 120° . Ces lamelles sont isolées quand le produit est pur ; groupées en rosettes ou en barbes de plumes dans les premières cristallisations, elles paraissent alors formées d'aiguilles, l'évaporation spontanée du benzène qui les baigne, dans la préparation microscopique, laisse apparaître la forme en lamelles losangiques ; nous avons plusieurs fois déjà signalé cette propriété qui est commune à tous les termes élevés de cette série. Le plan de ces lamelles est quelquefois recourbé comme une planche de bois exposée au feu.

Le laccérol se dissout dans la plupart des dissolvants organiques où sa solubilité est beaucoup plus grande à chaud qu'à froid. Dans l'éther cette solubilité est faible à la température d'ébullition, presque nulle à froid, c'est donc un dissolvant qui pourrait être utilisé pour la purification, néanmoins le benzène est celui qui nous a donné les meilleurs résultats.

L'acide qui se trouve combiné avec le laccérol dans l'éther naturel (P. F. 94°) a été réduit par la méthode de MM. Bouveault et Blanc, en traitant par le sodium l'éther éthylique de cet acide. On obtient ainsi un alcool que l'on a comparé au laccérol et que l'on a trouvé identique, le point de fusion

est le même (sensiblement, l'alcool de réduction fond à $0^{\circ}1$ au-dessus de l'autre) ; combiné avec l'acide il donne l'éther fondant à 94° . Pour cette raison l'acide a été appelé *laccéroïque*.

Poids moléculaire du laccérol. — L'éther iodhydrique a donné à l'analyse :

		Iode pour 100.		
		Calculé pour		
	Trouvé.	$C^{31}H^{63}I$.	$C^{33}H^{65}I$.	$C^{33}H^{67}I$.
I	21,962	22,597	22,048	21,525
II	21,958	»	»	»

Les nombres trouvés cadrent bien avec la formule $C^{32}H^{65}I$.

D'autre part, cet éther iodhydrique en solution dans l'alcool absolu a donné, au contact de l'amalgame de sodium, un carbure saturé fondant à $70^{\circ}5$; c'est précisément le point de fusion donné par Krafft pour le carbure saturé $C^{32}H^{66}$.

Nous avons obtenu également ce carbure par l'action de Na sur l'iodeure de cétyle $C^{16}H^{33}I$, tandis que le carbure $C^{34}H^{64}$ fond à $68^{\circ}1$ ou 69° , le carbure $C^{34}H^{70}$ à 73° (le carbure $C^{33}H^{68}$ n'a pas été préparé).

Le laccérol est un alcool primaire, car il donne par oxydation un acide laccéroïque, identique à celui avec lequel il est combiné dans le principe immédiat fondant à 94° , d'où nous avons extrait cet alcool. Il est normal puisque par hydrogénation il donne le dotriacontane, qui, d'après la méthode employée par Krafft pour le préparer est nécessairement normal.

Nous avons donné à ce corps le nom de *laccérol* qui indique sa fonction alcool et son origine, la cire de laque, d'où nous l'avons extrait.

M. Jungfleisch nous ayant remis un échantillon de cire de Pallaquium, nous avons trouvé dans cette cire un alcool qui

paraît identique au laccérol ; combiné à l'acide laccéroïque, il donne un produit fondant à 94° . Le laccérol se trouverait donc dans les cires de gomme laque (partie insoluble dans l'alcool chaud) et de Palaquium.

ACIDES

Pour préparer les carbures nous avons utilisé les acides palmitique et stéarique.

Acide palmitique. — L'acide, dit pur, du commerce purifié par des cristallisations dans l'alcool à 80° se solidifie à $61^{\circ}8$. Le titrage acidimétrique a donné 255,98 pour son P. M. ($C^{16}H^{32}O^2 = 256$), il est en lamelles. La présence d'une faible quantité d'acide stéarique modifie l'aspect des cristaux qui deviennent des aiguilles pour 3 pour 100 de cette impurété.

Palmitate d'argent. — A été préparé en précipitant le palmitate neutre de potassium par le nitrate d'argent. Le sel est amorphe, stable à la lumière. Le dosage de Ag a donné pour 100 : 29,73 et 29,86, la théorie exige 29,73.

En présence du palmitate de potassium en solution, le palmitate d'argent traverse les filtres de papier.

Acide stéarique. — Purifié comme le précédent : P. M. trouvé 284,2 ($C^{18}H^{36}O^2 = 284$). Point de solidification $69^{\circ}6$, rigoureusement le même que celui de l'acide obtenu par M. Bougault en réduisant l'acide lactarinique $CH^3-(CH^2)^{14}-CO-(CH^2)^4-CO^2H$. Il cristallise en lamelles losangiques ou informes suivant les conditions.

Stéarate d'argent. — Donne lieu aux mêmes observations que le palmitate. Ag o/o trouvé, moyenne 27,63, théorie 27,62.

Acide cérotique $C^{27}H^{54}O^2$. — L'acide cérotique a été retiré de la cire d'abeilles et de la cire de Chine par Brodie qui lui donna la formule $C^{27}H^{54}O^2$ et pour point de fusion 78° . Cet acide a été signalé dans la cire de Carnauba ⁽¹⁾, la cire de pavot ⁽²⁾, la cire de gomme laque ⁽³⁾, dans la graisse du suint du mouton ⁽⁴⁾. Est-ce bien le même acide qui a été rencontré dans ces différents produits naturels ?

Dans son remarquable travail sur les acides cérotique et mélissique, M. Marie ⁽⁵⁾ parlant de la formule en C^{27} , dit : « Elle doit être définitivement rejetée. Il est moins facile de choisir entre les formules $C^{25}H^{50}O^2$ et $C^{26}H^{52}O^2$, il est certain cependant que le plus grand nombre des dosages concordent mieux avec la première de ces formules qu'avec la seconde ». Et il adopte C^{25} .

M. Marie ne s'est occupé que de l'acide de cire d'abeilles. Nous avons vu au sujet de l'alcool cérylique extrait de la cire de Chine que sa formule devait être $C^{27}H^{56}O$; cet alcool ne correspond donc pas à l'acide de cire d'abeilles.

Il serait intéressant de comparer les différents acides regardés comme de l'acide cérotique. Nous rapporterons seulement les faits observés sur :

- 1° L'acide séparé de la cire de Chine par saponification ;
- 2° L'acide obtenu par oxydation de l'alcool cérylique de cette même cire.

Acide de saponification de la cire de Chine. — La cire de Chine, purifiée, fondant à 84° , a donné par saponification, un sel de calcium séparé de l'alcool cérylique par l'alcool éthylique chaud.

Le sel de calcium est lavé par le benzène à l'ébullition

⁽¹⁾ BERARD, *Bull. de la Soc. chim. de Paris*, t. IX, 1868, p. 41.

⁽²⁾ O. HESSE, *Berichte der deutsch. ch. Gesellsch.*, t. III, p. 637.

⁽³⁾ GASCARD, *Thèse pharmacien*. D. supérieur, Paris, 1913.

⁽⁴⁾ A. et P. BUISINE, *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. XLII, p. 201.

⁽⁵⁾ T. MARIE, *Thèse*, Paris, 1895.

dans un appareil de Dupré jusqu'à ce que ce benzène n'enlève plus rien. Puis le sel de calcium est traité à l'ébullition par l'acide acétique cristallisable qui déplace l'acide cérotique; celui-ci, par refroidissement du dissolvant, cristallise mélangé d'acétate de calcium. Les cristaux sont délayés dans l'eau froide qui dissout le sel de calcium, puis, après dessiccation, purifiés par cristallisation dans le benzène, le point de fusion est d'abord $79^{\circ}5-80^{\circ}$. Plusieurs cristallisations dans l'éther, par refroidissement, donnent des cristaux fondants à $82^{\circ}-82^{\circ}5$.

Acide résultant de l'oxydation de l'alcool cérylique. — 2 g. 50 d'alcool cérylique purifié (P. F. $79^{\circ}5$) sont projetés par petites portions dans 50 cc. d'acide acétique cristallisable bouillant tenant, partie en solution, partie en suspension, 2 g. 5 de bichromate de potasse, finement pulvérisé ⁽¹⁾.

Le bichromate en solution est réduit instantanément et remplacé au fur et à mesure par la dissolution de la poudre. On maintient l'ébullition pendant un quart d'heure après la dernière addition d'alcool cérylique, il reste une trace de poudre de bichromate, la liqueur a pris une teinte intermédiaire au rouge et au vert.

L'eau précipite l'acide cérotique, en grande partie à l'état de sel de chrome soluble dans le benzène. L'agitation de cette solution avec quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique enlève l'oxyde de chrome. La solution benzénique lavée à l'eau puis desséchée, sur le sulfate de sodium sec, et filtrée, laisse déposer, par refroidissement, des cristaux en lamelles losangiques fondant à $81^{\circ}5-82^{\circ}$. Un titrage acidimétrique a donné pour le P. M. 411 ($C_{27}H_{54}O_2 = 410$). L'acide purifié (par transformation en sel de calcium, épuisement au ben-

(1) Si l'on fait l'inverse, addition de bichromate dans la solution, acétique bouillante, d'alcool cérylique, on obtient une certaine quantité de l'éther cérycérotique.

zène, décomposition par l'acide acétique et cristallisation dans le benzène), fond à 82° - $82^{\circ}5$.

Les acides obtenus par la saponification de la cire de Chine et par l'oxydation de l'alcool cérylique, extrait de cette cire, paraissent donc identiques entre eux, mais différents de l'acide cérotique de la cire d'abeilles. Ce dernier fond à $77^{\circ}5$ d'après M. Marie et sa formule semble être $C^{25}H^{50}O^2$, tandis que nous trouvons la formule $C^{27}H^{54}O^2$, et le point de fusion 82° - $82^{\circ}5$.

A l'appui de cette opinion rappelons que pour les termes de cette série, le point de fusion de l'acide est toujours plus élevé que celui de l'alcool correspondant, même lorsque le nombre des atomes de carbone est impair.

Acide mélissique $C^{31}H^{62}O^2$. — L'acide mélissique a été obtenu pour la première fois par Brodie en oxydant l'alcool mélissique de cire d'abeilles par la chaux potassée. Il lui attribuait 88° - 89° , comme point de fusion et la formule $C^{30}H^{60}O^2$.

L. von Pieverling en oxydant par la chaux potassée l'alcool de *cire de Carnauba* sépara un acide, en écailles soyeuses ou fines aiguilles rayonnées, fondant à $88^{\circ}5$. Story-Maskeyne a isolé de la même cire de Carnauba un alcool fondant à 88° , donnant, par oxydation à l'aide de la chaux sodée, un acide de point de fusion 91° , sur la formule duquel il ne se prononça pas, hésitant entre C^{30} , C^{31} et C^{32} .

Schalfjew, en étudiant la partie de la cire d'abeilles soluble dans l'alcool chaud, acide cérotique de Brodie, montra que cet acide était mélangé d'un autre, de poids moléculaire plus élevé, dont la formule ne fut pas établie. F. Nafzger reconnut que c'était l'acide mélissique en C^{30} ou C^{31} . Enfin, M. Marie a fait une étude approfondie de cet acide mélissique, retiré de la cire d'abeilles. Il a trouvé 90° pour son point de fusion.

Nous avons préparé l'acide mélissique en oxydant l'alcool

myricique retiré de la cire d'abeilles (P. F. 87⁰). Cette oxydation a été faite, soit par la potasse, suivant la méthode ordinaire, soit par l'acide chromique, qui donne un meilleur résultat.

Oxydation par la potasse. — Nous avons employé d'abord l'action de la chaux potassée suivant la méthode classique, c'est-à-dire par chauffage très prolongé. Puis, nous avons essayé la potasse seule, comme le fait M. Marcel Guerbet ⁽¹⁾; voici comment nous opérions : dans un matras, chauffé au bain d'huile, on introduisait la potasse pure récemment fondue, refroidie à l'abri de l'humidité, l'alcool myricique et une petite quantité d'alcool éthylique absolu qui, dissolvant à la fois la potasse et l'alcool de cire, assurait leur mélange. La température s'élevant progressivement, l'alcool éthylique était chassé. De 240⁰ à 250⁰ la réaction se produisait et l'hydrogène, en se dégageant, boursofflait la masse qui remplissait le matras, choisi assez grand. En quelques minutes l'oxydation était terminée, mais une trace d'alcool myricique échappait à l'oxydation.

L'extraction de l'acide était pratiquée comme sur le produit d'une saponification : précipitation par le CaCl_2 , lavage, dessiccation du précipité, épuisement au benzène, décomposition du sel de calcium par HCl , purification de l'acide par cristallisation dans le benzène.

Oxydation par l'acide chromique. — L'alcool myricique, en solution dans l'acide acétique bouillant, est oxydé, très rapidement, par un excès de bichromate de potasse ⁽²⁾.

⁽¹⁾ MARCEL GUERBET. *Comptes rendus Acad. Sc.*, t. 153, 1911, p. 1847.

⁽²⁾ Il faut que l'alcool soit toujours en présence d'un excès d'oxydant, sans quoi on obtient de l'éther méllissimyricique qui, insoluble, échappe à l'oxydation.

Il ne semble pas se former d'aldéhyde. Déjà Claus et von Dreden (*J. prakt. chem.* ⁽²⁾, t. XLIII, p. 148) ont constaté que l'alcool cétylique, dans ces conditions, ne fournit que de l'acide palmitique.

L'oxydation donne l'acide mélissique, et ne va pas plus loin, ce dernier n'est pas oxydé dans ces conditions. L'acide mélissique formé reste en solution, il se sépare si l'on ajoute un excès d'eau ; le produit, ainsi obtenu, est de couleur verte, soluble dans le benzène, en donnant une solution verte, il fond au voisinage de 100° , c'est en réalité le sel de chrome de l'acide.

Pour séparer l'acide, il suffit d'agir comme nous l'avons fait pour l'acide cérotique. Par refroidissement, la solution benzénique abandonne des cristaux, d'acide mélissique. Ceux-ci fondent à $88^{\circ}5-89^{\circ}$. Ils ont l'aspect, au microscope, soit d'aiguilles rayonnées, soit d'aiguilles groupées de chaque côté d'une droite comme les barbes d'une plume, soit de losanges rangés en files offrant l'aspect d'un parallélogramme, très allongé, divisé en losanges de 110° par une série de parallèles à ses petits côtés.

L'acide ainsi obtenu n'est pas rigoureusement pur, des cristallisations successives ne le purifient pas, il faut le débarrasser des traces de substances neutres qui le souillent et qu'il entraîne énergiquement. Pour cela, l'acide dissous dans un peu d'alcool est neutralisé par la potasse et précipité par le chlorure de calcium en excès. Le sel de calcium est desséché dans le vide et ensuite épuisé dans un appareil de Soxhlet, d'abord par un mélange d'alcool et de benzène, puis par le benzène pur.

Quand le benzène ne dissout plus absolument rien, on le remplace par un mélange de benzène et d'acide acétique cristallisable. Le sel de calcium est décomposé, l'acide mélissique cristallise par refroidissement. On le purifie par de nouvelles cristallisations dans le benzène pur, où il est très soluble à chaud et fort peu à froid.

Les cristaux ainsi obtenus sont en losanges $60^{\circ}-120^{\circ}$ isolés et fondent à 90° , P. de F. trouvé par M. Marie.

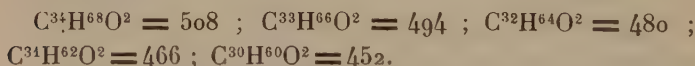
L'acide mélissique est un peu soluble dans l'éther qui, par évaporation, le laisse en belles lamelles losangiques. Il est

peu soluble dans l'alcool chaud et cristallise par refroidissement. Fondu sur l'eau bouillante, il est manifestement entraîné par la vapeur d'eau.

Poids moléculaire. — Nous avons essayé de déterminer le poids moléculaire de cet acide par la méthode acidimétrique. Dans un matras à fond plat, on introduit 3 g. 428 d'acide mélissique pur et sec, 70 cc. d'alcool neutre et 1 goutte de solution de phtaléine, on chauffe, puis on ajoute, goutte à goutte, une solution alcoolique de potasse (24 cc. saturant 10 cc. d'acide sulfurique normal) en ayant soin d'agiter. Pour obtenir une teinte rose persistante à chaud, il faut en employer 16 cc. 5. Pendant le refroidissement la coloration disparaît. On ajoute 0 cc. 6 pour la rétablir ; enfin, le lendemain, le matras ayant été maintenu bouché, la teinte a de nouveau disparu ; il faut encore ajouter 0 cc. 6 de solution alcaline pour obtenir la teinte rose persistante après agitation prolongée.

Les quantités de solution alcaline nécessaires pour saturer les 3 g. 428 d'acide sont donc 16 cc. 5 ; 17 cc. 1 ; 17 cc. 7 ; suivant que l'on s'arrête à chaud ou bien après refroidissement immédiat ou prolongé. A ces quantités de solution correspondent les poids moléculaires 498,6 ; 481 ; 464,8.

Or, les formules des acides se rapportant à ces poids moléculaires sont :



On voit que le calcul conduit à C^{33} , C^{32} ou C^{31} , suivant qu'on adopte l'une ou l'autre des trois limites. C^{30} doit être éliminé.

Il n'est pas douteux que les sels de potasse des acides à poids moléculaires élevés se dissocient à chaud, même en solution alcoolique. La masse qui est décolorée à froid se colore de nouveau si on la chauffe. Il n'y a donc lieu d'hésiter qu'entre C^{32} et C^{31} .

C^{31} dont le poids moléculaire 466 correspond assez bien au nombre obtenu 464,8, correspond aussi à la formule que doit avoir l'acide si celle de l'alcool est bien $C^{31}H^{64}O$, comme nous croyons l'avoir établi.

Acide laccéroïque $C^{32}H^{64}O^2$. — Nous avons donné ce nom à un acide qui se trouve dans la cire de gomme laque des Indes à l'état de combinaison avec son propre alcool. L'éther ainsi formé (P. F. 94°) constitue la partie insoluble dans l'alcool bouillant.

On a obtenu l'acide soit par saponification de l'éther naturel, soit par oxydation de l'alcool isolé dans la saponification.

Acide de saponification. — L'éther fondant à 94° saponifié a donné un alcool et un sel de calcium, ce dernier bien lavé au benzène bouillant, dans un appareil Dupré, a été décomposé par l'acide chlorhydrique à chaud. Cette décomposition est assez longue, parce que l'acide mis en liberté fond et englobe le sel de calcium non encore attaqué ; on peut comme le recommande M. Marie refroidir de temps en temps et pulvériser la masse, ou bien encore ajouter à la surface un peu de benzène qui dissout l'acide et met le sel de chaux à nu ; à la fin ce benzène est entraîné à l'état de vapeur.

L'acide isolé est lavé à l'eau chaude, il surnage sous forme d'huile se solidifiant, dès que la température s'abaisse au-dessous de 100°, en plaque sonore et cassante.

Il est encore plus simple de décomposer le sel de calcium par l'acide acétique cristallisable. L'acide laccéroïque et l'acétate de calcium cristallisent par refroidissement ; la masse, épuisée par l'eau, lui cède le sel de calcium. L'acide lavé est desséché, puis repris par le benzène chaud qui le laisse cristalliser par refroidissement. On renouvelle les cristallisations, s'il y a lieu.

L'acide purifié se présente en lamelles losangiques fondant

à 95°, soluble à chaud dans l'alcool, le chloroforme, le benzène, peu soluble dans l'éther, même à chaud. Comme les autres acides gras il est entraîné par la vapeur d'eau bouillante.

Acide d'oxydation.— Le laccérol a été oxydé par plusieurs moyens, chaux potassée, potasse à 250°, ou bichromate de potasse en solution dans l'acide acétique, comme pour l'acide mélissique; les opérations sont identiques. Elles ont donné, après purification un acide fondant au même point 95°-96° que celui obtenu dans la saponification de l'éther naturel. L'acide d'oxydation du laccérol combiné avec ce même alcool donne un produit fondant à 94° identique au produit naturel.

D'autre part, l'acide de saponification donne par réduction de son éther par la méthode Bouveault et Blanc un alcool identique au laccérol. Il n'est donc pas douteux que l'alcool laccérolique ne soit éthérifié par l'acide correspondant laccéroïque, dans l'éther naturel, retiré de la gomme laque et fondant à 94°. Quant à la formule de cet alcool et de cet acide, nous avons vu que, pour l'alcool la formule $C^{32}H^{66}O$ paraissait la plus vraisemblable; pour l'acide, les titrages concordent avec cette formule.

Poids moléculaire de l'acide. — Deux opérations ont été faites pour déterminer le poids moléculaire de cet acide par saturation, en employant deux solutions différentes.

I. 0 g. 915 d'acide ont été neutralisés par une solution alcoolique de potasse $\left(8 \text{ cc. } 9 \text{ saturaient } 10 \text{ cc. } SO^4H^2 \frac{N}{10}\right)$ en présence de phtaléine de phénol. On opérait au sein de l'alcool neutre, il a fallu 16 cc. 2 de la solution alcaline pour obtenir une coloration rose à chaud; cette teinte rose a disparu par refroidissement en ballon bouché; 0 cc. 7 de KOH,

ont été nécessaires pour ramener la teinte rose à froid. Total $16,2 + 0,7 = 16$ cc. g.

Le calcul donne pour le poids moléculaire de l'acide 481,8.

II. 2 g. 50 d'acide au sein de 250 cc. d'alcool neutre à 98° ont été saturés par une solution alcoolique de potasse (15 cc. 2 solution de KOH neutralisaient 10 cc. $\text{SO}^4\text{H}^2\text{N}$) ; on a opéré à chaud en présence de la phtaléine. 7 cc. g de potasse ont donné une teinte rouge qui a diminué d'intensité par refroidissement, mais qui était encore légèrement rose à froid.

Le calcul donne pour le poids moléculaire 481.

Les poids moléculaires des acides saturés sont : $\text{C}^{31}\text{H}^{62}\text{O}^2 = 466$; $\text{C}^{32}\text{H}^{64}\text{O}^2 = 480$; $\text{C}^{33}\text{H}^{66}\text{O}^2 = 494$.

Les deux nombres trouvés s'accordent donc bien avec la formule $\text{C}^{32}\text{H}^{64}\text{O}^2$ correspondant à celle de l'alcool $\text{C}^{32}\text{H}^{66}\text{O}$.

L'acide laccéroïque cristallise en lamelles losangiques.

Le sel de potassium est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool à 96° bouillant, dont il se sépare au moindre refroidissement ; il est incomplètement décomposé par l'acide acétique cristallisable, alors que le sel de calcium l'est intégralement.

Laccéroate d'argent. — Préparé en ajoutant du nitrate d'argent puis de l'ammoniaque à la solution alcoolique chaude de l'acide. Amorphe il n'est pas mouillé par l'eau ; le précipité pris en petite quantité s'étale à la surface du ballon mouillé comme le ferait un liquide huileux. Ce sel a servi à pratiquer la réaction de Simonini.

..

ÉTHERS IODHYDRIQUES

On les a tous préparés en chauffant dans un matras 3 mol. d'alcool avec 3 at. d'iode et 1 at. de phosphore blanc en solu-

tion dans le sulfure de carbone (on augmente d'un dixième la proportion de phosphore et de deux-dixièmes la quantité d'iode, de façon à réaliser un excès d'iode par rapport au phosphore et un excès d'iodure de phosphore vis-à-vis de l'alcool).

On commence le chauffage au bain-marie, pour chasser le sulfure de carbone qui se dégage, accompagné d'acide iodhydrique, puis au bain de chlorure de calcium, jusqu'à 110°. 120° pendant plusieurs heures. Des cristaux d'iode se subliment dans le col, on les enlève. Le produit de la réaction est lavé à l'eau chaude, pour détruire l'excès d'iodure de phosphore, puis desséché dans le vide et traité, soit par l'alcool, soit par le benzène et l'éther, suivant le poids moléculaire du composé obtenu.

Les dosages d'iode ont été faits par la chaux et par le procédé de MM. Baubigny et Chavanne.

Propriétés générales des iodures. — Les éthers iodhydriques des alcools saturés de la série grasse se présentent au microscope en lamelles losangiques de 120° ou en hexagones réguliers; leur solubilité dans l'alcool, l'éther, le benzène, diminue à mesure que le poids moléculaire augmente.

La stabilité de ces corps vis-à-vis des réactifs, ou de la lumière, croît rapidement, avec leurs poids moléculaires; l'iode se trouve protégé par la masse des atomes de carbone.

Les iodures cristallisés et secs mis en flacons se conservent incolores même à la lumière, mais leur solution dans le benzène ou l'éther, exposées à la lumière, se colorent plus ou moins lentement, par mise en liberté d'iode.

Les points de fusion ne s'élèvent pas régulièrement; ils sont plus hauts pour les iodures dont le nombre des atomes de carbone est impair. L'iodure en C^n et celui en C^{n-1} ont sensiblement le même point de fusion, au moins pour les termes peu élevés. C'est l'inverse de ce que l'on observe pour les acides.

Iodure de pendadécyle $C^{15}H^{31}I$. — Purifié par cristallisations dans l'alcool à 70^0 . Point de solidification 23^05 . Iode trouvé 37,2 et 37,1, théorie 37,5. Il a servi à préparer le carbure $C^{30}H^{62}$.

Iodure d'hexadécyle $C^{16}H^{33}I$. — Cet iodure a été préparé par Fridau ⁽¹⁾ (P. F. 22⁰). — Purifié par cristallisations dans l'alcool à 70^0 , il fondait à 23^0 . Il a servi à préparer le carbure $C^{32}H^{66}$.

Iodure d'heptadécyle $C^{17}H^{35}I$. — Purifié comme les précédents, P. F. 33⁰⁶. Il a été obtenu par Schweiger et aussi par Krafft ⁽²⁾ (P. F. 33⁰⁵). Il nous a servi à préparer le carbure $C^{34}H^{70}$.

Iodure d'octadécyle $C^{18}H^{37}I$. — Purifié par cristallisations dans l'alcool à 96^0 . P. F. 33⁰⁵. Iode trouvé 33,49, théorie 33,42. Il a servi à préparer le carbure $C^{36}H^{74}$.

Iodure de céryle $C^{27}H^{55}I$. — Purifié par cristallisations dans l'éther, P. F. 59⁰. Iode trouvé 25,07 et 24,93, théorie 25,09. Il a servi à préparer les carbures $C^{27}H^{56}$ et $C^{54}H^{110}$.

Iodure de myricyle $C^{34}H^{69}I$. — Cet iodure a été obtenu par Von Pieverling ⁽³⁾. Purifié par cristallisations dans l'éther il fond à 69^0 . Iode trouvé 22,43-22,55-22,8, moyenne 22,595, théorie 22,597. Il a servi à préparer les carbures $C^{34}H^{64}$ et $C^{62}H^{126}$.

Iodure de lacceryle $C^{32}H^{65}I$. — Purifié par cristallisations dans le benzène et dans l'éther. P. F. 71⁰. Iode trouvé 21,962-21,958-21,950, moyenne 21,957, théorie 22,048. Il a servi à préparer les carbures $C^{32}H^{66}$ et $C^{64}H^{130}$.

⁽¹⁾ FRIDAU, *Liebig's annalen der chemie*, t. LXXXIII, p. 22.

⁽²⁾ KRAFFT, *Berichte*, t. XVIII, p. 2984.

⁽³⁾ VON PIEVERLING, *Liebig's annalen*, t. CLXXXIII, p. 347.

*
* *

ÉTHERS SELS

Palmitate de pentadécyle $C^{16}H^{34}O^2 - C^{15}H^{31}$. — Simonini l'a obtenu par l'action de l'iode sur le palmitate d'argent ; purifié par cristallisations dans l'alcool absolu, il fond à $55^{\circ}5$. Il a servi à préparer l'alcool pentadécylique.

Stéarate d'heptadécyle $C^{18}H^{35}O^2 - C^{17}H^{35}$. — Nous l'avons obtenu en appliquant la réaction de Simonini au stéarate d'argent.

Purifié par cristallisations dans l'alcool absolu il fond à $64^{\circ}7$. Il a donné l'alcool heptadécylique par saponification.

Stéarate de céryle $C^{18}H^{35}O^2 - C^{27}H^{55}$. — Obtenu par l'action de HCl sec sur le mélange fondu de l'alcool et de l'acide ; peu soluble dans l'alcool bouillant, plus soluble dans l'acétone, très soluble dans le benzène à chaud, d'où il cristallise en refroidissant.

Purifié par plusieurs cristallisations, il fond à 73° et se présente en lamelles losangiques.

Stéarate de myricyle $C^{18}H^{35}O^2 - C^{34}H^{63}$. — Préparé en faisant agir HCl sur l'alcool myricique et l'acide stéarique fondus. Purifié par des cristallisations dans le benzène et séparation à 20° . Se présente en lamelles losangiques fondant à 76° .

Cérotate de céryle $C^{27}H^{53}O^2 - C^{27}H^{55}$. — Cet éther peut être obtenu en combinant l'alcool cérylique et l'acide cérotique ou, plus simplement, par des purifications de la cire de Chine dont il constitue la partie principale.

Cire de Chine. — Cette cire est fort rare, la production en est limitée et tout est consommé sur place. Elle est produite par un insecte « *Ericerus Pe-la* » (Signoret) ⁽¹⁾, appelé en Chine « La-Tchong », vivant sur plusieurs espèces d'arbres, dans la province de Se-Tchouen limitrophe du Thibet. Sa production est l'objet de soins particuliers ⁽²⁾.

Nous avons pu nous en procurer deux échantillons; l'un par la voie administrative, l'autre par la voie commerciale. Nous devons le premier à la complaisance de notre camarade Bréaudat ⁽³⁾, pharmacien des troupes coloniales, qui nous l'a fait obtenir par l'intermédiaire du consul de France à Maug-Tsé. M. Oppenheimer, commerçant à Paris, nous a fait venir le second par son correspondant de Chine.

Les deux échantillons se présentent en pains cylindriques; la cassure rappelle celle du blanc de baleine, ce sont de grandes écailles cristallines dont on ne distingue par la forme. La coupe des pains montre que ces cristaux se sont formés en partant de la périphérie et des deux bases du cylindre pour se rencontrer suivant une surface parallèle à la base inférieure plane; tandis que, sous l'influence du retrait produit pendant le refroidissement, la base supérieure s'est incurvée, formant une surface concave.

La couleur est blanche dans la cassure fraîche, jaunâtre dans les parties longuement exposées à l'air et à la surface inférieure, grisâtre à la surface supérieure

Le premier pain mesurait 32 cm. de diamètre, son épaisseur était de 7 cm. 5 à la périphérie et 5 cm. 5 au centre. Il pesait environ 3 kg.

Du second pain, nous avons reçu à peu près la moitié, 4 kg. Il mesurait 46 cm. de diamètre sur 10 cm. d'épaisseur à la

(1) Dr R. BLANCHARD, *Les coccidés utiles* (Thèse d'agrégation F. M. P.), Meulan, 1883, p. 24; *Cosmos*, septembre 1911, p. 376.

(2) RECLUS, *Nouvelle géographie universelle*, t. VII, 1882, p. 417.

(3) Nous remercions M. Bréaudat de l'empressement qu'il a mis à nous être agréable.

périphérie, et 8 cm. 5 au centre, où la coupe montre un espace vide. Le retrait de cette cire pendant la solidification est très grand.

La cire de Chine est formée, d'après Brodie, par l'éther cérylcérotique, mais ce produit ne s'y trouve pas seul.

Pour purifier cet éther, nous avons essayé un grand nombre de procédés, voici celui qui nous a donné le meilleur résultat.

100 g. de cire de Chine, pulvérisée et passée au tamis n° 40, sont lavés à l'acétone bouillant dans un appareil de Dupré pendant 9 heures (90 siphonages environ).

L'acétone a enlevé 21 g. de produit, une partie (6 g. 77) reste en solution à froid dans l'acétone (P. F. 40°) ⁽¹⁾, l'autre cristallisée pèse 14 g. et fond à 81°. Un second traitement semblable donne 3 g. 50 de cristaux fondant à 81°5 et 0 g. 22 seulement d'un produit fondant vers 60°.

La cire épuisée à l'acétone pèse 75 g. et fond à 82°5; on achève sa purification par des cristallisations fractionnées dans le benzène, à raison de 20 g. de produit par litre de benzène et en filtrant à 35°.

Le point de fusion du produit séparé à 35° monte lentement à 84° et le benzène par refroidissement abandonne des cristaux fondant à 82°5 à la première cristallisation et à 84° à la quatrième.

Les cristaux deviennent de plus en plus brillants et soyeux jusqu'à la température de fusion 83°, puis dans les dernières cristallisations, alors que la température de fusion atteint 84°, les cristaux ne sont plus en masse feutrée, brillante, mais en poudre, ne présentant plus l'aspect soyeux.

Nous avons déjà signalé cette propriété notamment pour l'alcool myricique.

(1) Cette partie renferme un acide liquide huileux analogue à l'acide oléique.

La forme des cristaux est celle de lamelles losangiques qu'ils prennent bien avant que le point de fusion ne soit arrivé à 84° . Les produits qui souillent l'éther cérylcérotique sont donc, vraisemblablement, d'autres éthers isomorphes.

Mélissate de myricyle $C^{31}H^{61}O^2 - C^{31}H^{63}$. — Nous avons préparé cet éther dans l'intention de purifier l'alcool myricique et l'acide mélissique.

Il a été préparé en partant de l'alcool myricique impur (P. F. 84° - 85°), une moitié a été oxydée par la potasse fondante, comme il est dit à la préparation de cet acide.

L'acide fondu, avec l'alcool myricique, a donné, par l'action d'un courant de gaz chlorhydrique sec, l'éther à l'état impur. Celui-ci, lavé et desséché, a été purifié en le faisant dissoudre dans le benzène (300 parties) et filtrant à 35° ; le produit (P. F. 90°) est pulvérisé et épuisé par l'alcool bouillant dans un appareil de Soxhlet pendant 8 heures. Il fond alors à $90^{\circ}5$.

Purifié par une nouvelle cristallisation dans la même quantité de benzène, puis dans 300 parties de chloroforme, le produit conserve le même point de fusion $90^{\circ}5$.

Les cristaux ne sont pas en lamelles losangiques. Ils sont presque insolubles dans l'alcool bouillant, très peu solubles dans l'acide acétique chaud, très solubles dans le benzène à chaud, à peu près insolubles à froid.

Nous avons préparé le même produit en oxydant l'alcool par le bichromate; nous avons mélangé l'alcool myricique avec le sel de chrome de l'acide et dans le mélange, chauffé au bain-marie, fait passer un courant de HCl sec. Sous l'influence du gaz HCl, la masse verte devient rouge; si on la traite par l'eau, elle redevient verte et l'on constate que le mélissate de chrome n'a pas été décomposé. Il faut prolonger pendant des heures le courant gazeux pour obtenir une décomposition complète du sel de chrome. La masse lavée à

l'eau puis desséchée est traitée par le benzène chaud, un précipité vert (chlorure de chrome) reste sur le filtre, l'éther est purifié comme précédemment.

En opérant avec l'alcool myricique et l'acide mélissique purs, le produit obtenu fondait aussi à 90°5.

Laccéroate d'éthyle $C^{32}H^{63}O^2 - C^2H^5$. — Préparé en faisant agir HCl sur la solution bouillante de l'acide dans l'alcool absolu. L'éther est séparé par précipitation de sa solution benzénique à l'aide de l'alcool éthylique; se présente en lamelles losangiques (P. F. = 76°).

Laccéroate de myricyle $C^{32}H^{63}O^2 - C^{34}H^{63}$. — Cet éther a été obtenu de deux manières différentes : en combinant l'alcool myricique de cire d'abeilles avec l'acide laccéroïque, et d'autre part en traitant par l'iode le laccéroate d'argent suivant la méthode de Simonini.

1° *Avec l'alcool myricique.* — L'alcool est fondu avec poids égal d'acide laccéroïque. Dans le mélange chauffé au bain-marie, on fait passer, pendant une demi-heure, un courant de HCl sec. Le produit est lavé à l'eau chaude, desséché, dissous dans 200 parties de benzène, on filtre à 30°. Les cristaux sont épuisés dans un appareil de Dupré par l'alcool bouillant, pendant plusieurs heures, puis on termine par des cristallisations dans le benzène; le point de fusion s'élève rapidement à 92°5, où il reste même après plusieurs cristallisations.

Le produit ne se présente pas en lamelles losangiques.

2° *Avec le laccéroate d'argent.* — Le sel d'argent bien sec est trituré avec l'iode, le mélange est chauffé à 120°, puis épuisé par le benzène; la solution, décolorée au noir animal, dépose des cristaux que l'on purifie par lavage à l'alcool et cristallisations dans le benzène, comme précédemment;

le produit obtenu fond rigoureusement au même point que le précédent (92°5).

Laccéroate de laccéryle $C^{32}H^{63}O^2$ — $C^{32}H^{65}$. — Principe immédiat de la gomme laque des Indes.

La gomme laque *en branches* ⁽¹⁾ (sticklac) renferme un certain nombre de principes immédiats qui peuvent être classés en trois groupes : la résine, la cire, la matière colorante.

La résine est soluble dans l'alcool froid, la cire dans l'alcool chaud ; la matière colorante, très soluble dans l'eau, se dissout peu dans l'alcool et pas dans le benzène. Pour séparer ces trois groupes, il suffit donc d'épuiser le sticklac d'abord par l'alcool froid, puis par l'alcool chaud ; ce qui reste est formé des cadavres des insectes, retenant la presque totalité de la matière colorante.

Si l'on épuise par le benzène chaud ces insectes ainsi traités, puis desséchés, le dissolvant enlève une matière ayant les caractères d'une cire fondant à 94° ; celle-ci, peu abondante (0,4 à 1 pour 100 du poids du sticklac), ne s'est pas dissoute dans l'alcool, même par un traitement longtemps prolongé.

Pour préparer ce produit, il est plus expéditif d'épuiser la gomme laque *en branches* directement par l'alcool chaud, qui enlève à la fois la résine et la cire.

Extraction. — Nous avons utilisé pour cette extraction un appareil Dupré ainsi constitué : un grand alambic en cuivre, dont le chapiteau se termine par un réfrigérant

(1) On nomme souvent ce produit naturel « laque en bâtons » expression qui est la traduction du mot anglais « sticklac », mais qui prête à la confusion, car l'industrie désigne sous le nom de *laque en bâtons*, une matière travaillée et fondue comme la cire à cacheter.

Le mot *en branches* ne présente pas le même inconvénient et nous paraît plus expressif, puisque, dans cette variété, les insectes sont en place sur le rameau où ils se sont développés.

à reflux, porte, sur un trépied, dans son bain-marie, un seau en zinc muni d'un siphon et renfermant la gomme laque, contenue dans un panier cylindrique de toile métallique.

Le bain-marie reçoit 3 kg. d'alcool dénaturé par kilogramme de gomme laque. Quand l'épuisement par l'alcool bouillant est terminé, les insectes sont desséchés à l'air puis traités par le benzène à l'ébullition.

Pendant le refroidissement, le benzène abandonne des cristaux plus ou moins colorés, en gris jaunâtre, par une substance jaune, soluble à froid dans le benzène, mais que les cristaux entraînent; avec certains échantillons de sticklac, ces cristaux sont blancs à la première cristallisation, dans tous les cas ils fondent à 93°-94°.

Pour purifier ce produit, on l'épuise pendant plusieurs jours par l'alcool chaud dans un appareil de Soxhlet ou mieux de Dupré. L'alcool enlève ainsi une faible quantité de cire fusible à 78° et une trace de matière azotée retenue *énergiquement* par ces cristaux. La purification est achevée par une ou deux cristallisations dans le benzène. S'il y a lieu on décolore la solution benzénique par une ébullition de quelques heures au contact du noir animal.

Le rendement varie avec les échantillons de gomme laque de 0,4 à 1 pour 100 du poids du sticklac ou de 5 à 10 pour 100 du poids des insectes. Les colonies très développées donnent plus que les petites. La gomme laque de Luang-Prabang ⁽¹⁾ nous a donné un meilleur rendement que celle d'origine inconnue trouvée dans le commerce.

Propriétés du produit fondant à 94°. — Ce produit se présente en masses blanches, cristallisé, mais pas en lamelles losangiques. Peut-il prendre cette forme? Nous ne l'avons jamais obtenu ainsi; par exemple 5 g. de ces cris-

(1) Nous devons cet échantillon à notre beau-frère le Dr André Philippe, médecin des troupes coloniales, alors attaché au poste de Luang-Prabang.

taux, déjà purifiés, ont été soumis à 5 cristallisations fractionnées dans cinq fois 4 l. de benzène. Les filtrations ont été faites à 37°-40°. Les cristaux fondaient toujours au même point 94°₁ ; le produit ne pesait plus que 3 g. ; il avait perdu l'aspect un peu brillant qu'il possédait, mais ne cristallisait pas encore en lamelles losangiques.

Le point de fusion 94° a été déterminé dans un tube effilé, sans correction. Au bloc Maquenne on a trouvé 95°.

Le point de solidification, le thermomètre plongé dans la masse fondue, a été trouvé égal à 95° (température corrigée).

Comme la plupart des corps que nous avons étudiés, il s'électrise très facilement.

Ce produit est un éther-sel ; en effet, saponifié par la potasse alcoolique, il donne un alcool fondant à 88°₅ et un acide fondant à 95° que nous avons étudiés sous les noms d'alcool laccérolique et d'acide laccéroïque.

Ces deux derniers corps, fondus ensemble, donnent, sous l'influence du gaz HCl, le même éther fondant à 94°.

ÉTHERS-OXYDES

Oxyde de laccéryle $C^{32}H^{65} - O - C^{32}H^{65}$. — Le sodium se dissout dans le laccérol, fondu, en dégageant de l'hydrogène.

L'alcoolate, chauffé avec l'iodure de laccéryle, se trouble par formation de NaI. On prend le produit par l'eau chaude, neutralise par HCl, épuise par le benzène chaud. La solution, décolorée par le noir animal, dépose, par refroidissement, des cristaux qu'on lave à l'éther ordinaire, l'oxyde de laccéryle reste insoluble et fond vers 92°.

Oxyde de laccéryle et d'éthyle $C^{32}H^{65} - O - C^2H^5$. — Obtenu par l'action à chaud, de l'iodure de laccéryle sur un

excès d'alcool éthylique sodé ; il se dépose en gouttelettes, très solubles dans le benzène froid, d'où l'alcool le précipite (P. F. vers 72°).

NITRILES

Le cyanure de potassium, en solution dans l'alcool méthylique bouillant, transforme les iodures alcooliques en cyanures ; pour les termes élevés que nous avons étudiés, cette transformation est lente. Ainsi l'iodure de myricyle donne pendant fort longtemps un nitrile souillé d'iodure de myricyle avec lequel il semble se combiner, il fond vers 72° . On peut le transformer en cyanure de myricyle par l'action prolongée du cyanure de potassium le point de fusion devient alors 75° .

Le même résultat est obtenu directement si l'on chauffe le mélange d'iodure de myricyle de cyanure de potassium et d'alcool méthylique en tube scellé à 150° pendant 48 heures.

Propriétés des nitriles. — Les nitriles sont plus solubles dans l'alcool, l'éther, le benzène, le chloroforme, que les iodures correspondants ; la solubilité est toujours plus grande à chaud. Ils cristallisent en lamelles losangiques comme les iodures, avec lesquels ils paraissent isomorphes. Leurs points de fusions sont un peu plus élevés que ceux des iodures, inférieurs à ceux des alcools et des acides correspondants.

Saponification des nitriles. — La saponification des nitriles est d'autant plus pénible qu'ils sont plus élevés dans la série. Nous pratiquons la saponification dans un tube en argent de 15 mm. de diamètre et 20 cm. de longueur fermé à une extrémité ; ce tube à essai reçoit le nitrile avec de l'al-

cool amylique saturé de potasse (1 partie de KOH pour 2 parties d'alcool). Le tube d'argent est placé dans un tube de verre que l'on scelle et chauffe à 170° pendant 24 heures.

A l'ouverture, le tube dégage une forte odeur d'ammoniaque ; le tube d'argent est chauffé au bain-marie et son contenu dissous dans l'alcool chaud qui dépose des cristaux par refroidissement. Ces cristaux sont séparés, délayés dans l'eau et agités avec du chlorure de calcium en excès. Le précipité lavé, desséché, est pulvérisé et épuisé par du benzène, dans un appareil Dupré. Le sel de calcium est ensuite décomposé par l'acide acétique cristallisable.

Cyanure de myricyle. Nitrile laccéroïque $C^{31}H^{63}CN$. — Obtenu par le procédé décrit ci-dessus, se présente en lamelles losangiques blanches fondant à 75°.

La saponification n'a pas donné un acide fondant à 95° ; le point de fusion n'a pas pu être élevé au-delà de 93°5-94° ; l'acide ne se présentait pas en lamelles losangiques. La difficulté de cette purification n'a pas lieu de surprendre, car nous opérons sur une faible quantité. L'acide transformé en éther avec le laccérol a donné un produit qui fondait rigoureusement au même point 94°5 que le laccéroate de laccéryle. C'est donc bien l'acide laccéroïque que nous avons obtenu.

Cyanure de laccéryle $C^{32}H^{65}CN$. *Nitrile de l'acide* $C^{33}H^{66}O^2$. — 1 g. d'iodure de laccéryle, 2 g. de KCy, 25 cc. d'alcool méthylique, sont chauffés en tube scellé pendant 48 heures à 150°.

On traite par un grand excès d'eau, ce qui donne sur le filtre un précipité brun formé d'une poudre amorphe et de petites sphères cristallines. On dessèche dans le vide et traite par 100 cc. de benzène chaud. Par refroidissement il se forme un dépôt ocreux. Le benzène froid, filtré, additionné de 100 cc. d'alcool, donne un précipité qui se dissout par élévation de la température et se sépare en lamelles

losangiques pendant le refroidissement (P. F. 77⁰5-78⁰). C'est le nitrile cherché.

La saponification, faite comme il vient d'être dit, a donné un acide fondant à 96⁰5-97⁰5, qui doit être l'acide C³³H⁶⁶O². Nous n'avons pas entrepris son étude.

POINTS DE FUSION

A la fin du chapitre des carbures saturés, nous avons donné la courbe de leurs points de fusion, tracée en portant en abscisses le nombre des atomes de carbone, de chaque formule et, en ordonnées, les températures de fusion.

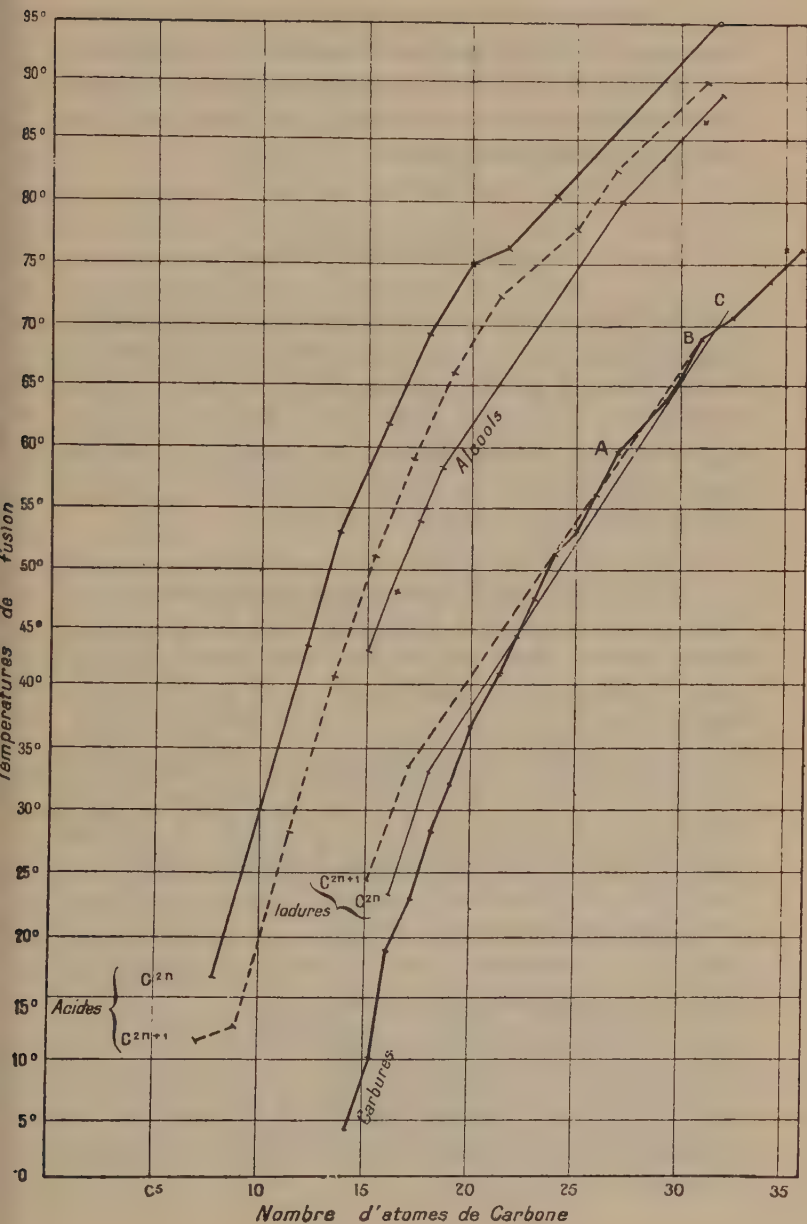
Opérant de même pour les alcools, on reproduit une courbe semblable, placée au dessus de la précédente.

Avec les acides, la courbe serait en dents de scie, les acides de forme C²ⁿ ayant un point de fusion plus élevé que ceux de forme C²ⁿ⁺¹. Mais, si l'on réunit, d'une part, les points de fusion des corps en C²ⁿ et d'autre part ceux des termes en C²ⁿ⁺¹, on obtiendra deux courbes semblables, situées au-dessus de celle des alcools.

Les iodures donneraient une courbe plus compliquée, le nombre des termes connus est trop faible pour tracer cette courbe avec quelque précision. Toutefois on peut constater que pour les premiers termes les molécules en C²ⁿ ont un point de fusion inférieur à celui des molécules en C²ⁿ⁻¹, c'est l'inverse de ce que l'on observe avec les acides.

Les points de fusion des iodures sont d'abord supérieurs à ceux des carbures saturés mais en arrivant aux termes en C²⁷ (A) ils s'en rapprochent et pour C³¹ ils sont identiques (B) 69⁰. Ces trois courbes se confondent donc au voisinage des termes en C³⁰.

L'iodure en C³² fond plus haut que celui en C³¹, l'irrégularité du début a disparu, alors que pour les acides elle persiste.



L'examen de ces différentes courbes, reproduites ci-contre, montre que si les iodures ont des points de fusion peu éloignés de ceux des carbures saturés⁽¹⁾ les alcools, de même nombre d'atomes de carbone, fondent plus haut et les acides plus haut encore que les alcools.

FORME CRISTALLINE

Nous avons constaté que la plupart des corps étudiés se présentent en lamelles microscopiques ayant l'aspect de losanges, que la petite diagonale divise en deux triangles équilatéraux. Cet aspect paraît avoir été méconnu jusqu'alors par les différents auteurs, qui attribuent à ces cristaux, le plus souvent, la forme d'aiguilles ou quelquefois celle de lamelles, sans spécifier leur profil.

Nous avons montré que :

1^o L'acide stéarique pur, mis en solution dans l'alcool à 80° chaud à raison de 2 pour 100, donne, par un brusque refroidissement, de petites lamelles losangiques et des hexagones réguliers qui se transforment, assez rapidement, en lamelles beaucoup plus grandes, informes, que l'on connaît.

2^o L'acide palmitique se présente en lamelles qui s'étirent en aiguilles quand il est souillé d'acide stéarique, de telle sorte que, pour 1 pour 100 d'acide stéarique, les aiguilles apparentes peuvent être vues, à l'aide d'un fort grossissement, en lamelles très allongées et que, pour 5 pour 100 d'impureté, elles conservent la forme d'aiguilles, à quelque grossissement qu'on les examine ; c'est l'aspect sous lequel on représente l'acide palmitique habituellement.

3^o Le laccérol se présente en aiguilles quand il est impur. Celles ci d'abord longues et flexueuses, se raccourcissent et

(1) La portion de courbe des carbures, reproduite ici, paraît moins régulière que celle donnée au chapitre des carbures, parce qu'elle est homographique $y' = y$, $x' = 2x$.

se groupent soit autour d'un point, soit autour d'une ligne courbe, comme les barbes d'une plume, puis en rosettes et finalement prennent l'aspect de lamelles losangiques groupées ou isolées, à mesure que la purification s'achève. Le benzène de la préparation microscopique s'évaporant, on voit que les barbes de plumes ou les rosettes sont formées de petites lamelles losangiques ; une goutte de benzène leur rend instantanément l'aspect primitif dû au peu de différence des indices de réfraction des cristaux et du benzène.

La forme en lamelles losangiques se retrouve avec presque tous les corps que nous avons étudiés, à tel point que, à notre avis, elle devient un caractère important de pureté.

Toutefois, cette forme n'est un caractère de pureté que dans le cas où le produit et les impuretés ne sont pas isomorphes. Ainsi, dans la préparation de l'alcool myricique, telle que nous l'avons faite, on obtient un mélange des alcools myricique et cérylique qui affecte la forme de losanges. De même dans la préparation du nitrile, le mélange de cyanure et d'iodure se présente en lamelles losangiques ou hexagonales.

4^o Ces lamelles losangiques ont bien les angles 60° et 120°, puisque à côté de ces losanges on rencontre des triangles équilatéraux et des hexagones réguliers, ces derniers surtout dans les solutions alcalines.

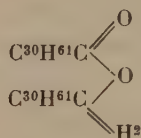
Nous avons constaté cet aspect pour tous les alcools, les acides, quelques carbures, les iodures, les nitriles et la plupart des éthers.

Parmi les corps que nous n'avons pas vu sous cette forme, il faut distinguer :

Premièrement, ceux pour lesquels la purification n'a pas été poussée jusqu'à ce point : quelques carbures, l'acide laccéroïque de synthèse. Deuxièmement, ceux pour lesquels cette forme n'a pu être obtenue, malgré les purifications : mélissate et laccéroate de myricyle, laccéroate de laccéryle.

Tous les alcools et les acides normaux connus à partir de C^{16} , les iodures, les nitriles, certains éthers pouvant prendre cet aspect cristallin, il y a lieu de se demander si la forme n'est pas imposée par la longue file des groupes CH^2 , malgré la nature du groupement fonctionnel terminal, celui-ci disparaissant en quelque sorte éclipsé par cette longue chaîne.

On comprendrait alors que dans le mélissate de myricyle où les deux groupements $C^{30}H^{61}CO$ et $C^{30}H^{61}CH^2$ sont réunis par 1 at. d'oxygène



la forme cristalline soit différente.

Mais alors pourquoi le cérotate de céryle et plusieurs autres de même constitution, palmitate de céryle, stéarate de céryle et de myricyle se présentent-ils en lamelles losangiques ? N'est-ce pas plutôt que le mélissate de myricyle et ses deux homologues, très difficiles à purifier, ne l'ont pas été suffisamment.

Quoi qu'il en soit, la constance de l'aspect des cristaux, pour la presque totalité des termes élevés de la série grasse saturée, que nous avons étudiés, est un fait intéressant. Il permettra sans doute un jour de faire un pas vers la solution de la question du rapport de la forme cristalline à la constitution chimique.

En résumé, nous avons :

1^o Préparé, avec les iodures alcooliques, onze carbures saturés normaux, dont trois n'avaient pas encore été obtenus : hexatriacontane, tétrapentacontane, tétrahexacontane ; dont un, le dohexacontane, avait été considéré comme étant l'hexacontane et dont les sept autres avaient été préparés antérieurement par des procédés différents.

2° Obtenu, en partant de l'acide stéarique, l'alcool heptadécyclique, non encore isolé et, par réduction des acides correspondants, les alcools hexa et octadécyclique.

3° Confirmé la formule donnée par Brodie à l'alcool cérylique et à l'acide cérotique de la cire de Chine.

4° Montré que la formule de l'alcool myricique de la cire d'abeilles est $C^{31}H^{64}O$ et non $C^{30}H^{62}O$. formule adoptée jusqu'alors.

5° Démontré l'existence d'un alcool et d'un acide nouveaux, répondant aux formules $C^{32}H^{66}O$ et $C^{32}H^{64}O^2$, dont la combinaison forme l'éther naturel, insoluble dans l'alcool bouillant, retiré de la gomme laque en branches par dissolution dans le benzène à chaud.

Nous avons appelé *laccérol* et *laccéroïque* ces deux composés.

6° Préparé un certain nombre d'éthers de ces divers alcools, notamment les éthers iodhydriques.

7° Préparé les cyanures de myricyle et de laccéryle, dont la saponification a donné l'acide laccéroïque pour le premier et un acide nouveau $C^{33}H^{66}O^2$ pour le second.

8° Montré que la transformation en iodures et en carbures permet d'établir les formules des alcools de cires alors que l'analyse organique et la cryoscopie sont insuffisantes.

9° Tracé les courbes des points de fusion des carbures, alcools et acides gras saturés.

10° Découvert que la plupart des corps que nous avons étudiés, parmi les termes élevés de la série grasse saturée, se présentent, au microscope, quand ils sont purs, sous l'aspect de lamelles hexagonales ou plus souvent losangiques de 60°-120°. Cette forme paraissant liée à la présence, dans leur molécule, d'une longue file de groupes CH^2 .



3 8198 301 732

UNIVERSITY OF ILLINOIS AT CHICAGO

